

# Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “GLEB WATAGHIN”

Departamento de Física da Matéria Condensada

## MODELO DE ANDERSON PARA DUAS IMPUREZAS: MÉTODO DOS CAMPOS EFETIVOS

Tese de Doutorado

Antônio Maia de Jesus Chaves Neto

*Este exemplar corresponde à reelaboração final da tese de doutorado defendida pelo aluno Antônio Maia de Jesus Chaves Neto e aprovada pela comissão julgadora.  
16 de maio de 2005*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador:

**Prof. Dr. Roberto Eugenio Lagos Monaco - IGCE/UNESP - Rio Claro - S.P.**

Co-orientador:

**Prof. Dr. Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzun - DFMC/IFGW/UNICAMP**

Banca Examinadora:

**Prof. Dr. Roberto Eugenio Lagos Monaco**

**Prof. Dr. Valter Luiz Líbero - IFSC/USP**

**Prof. Dr. Makoto Yoshida - IGCE/UNESP - Rio Claro - S.P.**

**Prof. Dr. Bernardo Laks - DFA/IFGW/UNICAMP**

**Prof. Dr. Mario Eusebio Foglio - DFMC/IFGW/UNICAMP**

CAMPINAS

Novembro de 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

C398m

Chaves Neto, Antônio Maia de Jesus  
Modelo de Anderson para duas impurezas :  
método dos campos efetivos / Antônio Maia de Jesus  
Chaves Neto. -- Campinas, SP : [s.n.], 2004.

Orientadores: Roberto Eugênio Lagos Monaco e  
Guillermo Gerardo Cabrera Oyarzun.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Modelo de Anderson para duas impurezas.  
2. Kondo, Efeito. 3. Aproximação de potencial coerente.  
4. Aproximação média efetiva. I. Monaco, Roberto  
Eugenio Lagos. II. Cabrera Oyarzun, Guillermo Gerardo.  
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física  
"Gleb Wataghin". IV. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** The two-impurity Anderson model : an effective medium approach
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Two-impurity Anderson model
  2. Kondo effect
  3. Coherent potential approximation
  4. Effective medium approximation
- **Área de concentração:** Física da matéria condensada
- **Titulação:** Doutor em ciências
- **Banca examinadora:**

Prof. Roberto Eugênio Lagos Monaco  
Prof. Valter Luiz Libero  
Prof. Makoto Yoshida  
Prof. Bernardo Laks  
Prof. Mario Eusebio Foglio
- **Data da defesa:** 05.11.2004



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANTONIO MAIA DE JESUS CHAVES NETO – RA 971922 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 05 / 11 / 2004.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Roberto Eugênio Lagos Moçaco (Orientador do Candidato) –  
IGCE / UNESP – Rio Claro – S.P.

Prof. Dr. Váler Luiz Libero – IFSC / USP

Prof. Dr. Makoto Yoshida – IGCE / UNESP – Rio Claro – S.P.

Prof. Dr. Bernardo Laks – DFA / IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Mario Eustáquio Foglio – DFMC / IFGW / UNICAMP



“Fortune favours the bold.”

Virgil - The aeneid



Aos meus alunos da região Norte.



# Agradecimentos

- A Deus.
- A minha Família por tudo.
- Ao Prof. Dr. Roberto E. Lagos Mônaco pela orientação neste trabalho, ensinamentos, otimismo e incentivo. Além da preciosa amizade.
- Ao co-orientador Prof. Guillermo O. Cabrera pelos ensinamentos e encorajamento no decorrer deste trabalho.
- A minha companheira Sandra Helena da Silva Rodrigues.
- Ao Prof. Sakanaka da Unicamp, Prof. David Azevedo da UFMA pela colaboração na parte computacional.
- A Universidade Federal do Pará (UFPA), especialmente aos professores e amigos desta universidade: J.M.F. Bassalo (amigo de sempre), João Furtado, Edimilson dos Santos Moraes, Altem Nascimento Pontes, Paulo de Tarso Santos Alencar e José Luis Lopes.
- Aos amigos: ao incrível Walter Mello Jr., Zolacir Trindade, Ricardo Sato, Ricardo Avelino Gomes e a todos *hermanos* da língua espanhola da Unicamp, como Chatin, Pepe, Enver Colorado e Ali.

- A Universidade Estadual de Campinas, em especial aos secretários exemplares Sra. Maria Ignez Roquette Mokarzel e Sr. Armando.
- A CAPES pelo apoio financeiro.

# Resumo

O Hamiltoniano do modelo de Anderson para duas impurezas é estudado via um desacoplamento das funções de Green. Neste caso resulta ser equivalente a aproximação de potencial coerente (CPA) que também, neste caso, coincide com a aproximação Hubbard-I. Consideram-se todos os termos de interação impureza-impureza, tanto os denominados termos de um corpo como os de dois corpos.

Os parâmetros associados às interações mencionadas acima incluem: repulsão coulombiana intra e intersítio, *hopping* direto, *hopping* correlacionado e o termo de troca (*exchange*). Todos estes são modelados via orbitais atômicos de Slater, e neste caso se considera o modelo mais simples, o caso não degenerado, ou seja, um nível por impureza. Nesta modelagem, incluindo o metal hospedeiro, os parâmetros independentes resultam ser: a constante de hibridização eletrônica impureza-metal, o número de portadores do metal hospedeiro, o vetor de onda de Fermi associado ao mesmo, a largura dos orbitais atômicos das impurezas e a distância impureza-impureza.

Para o caso particular de temperatura nula e no regime denominado de banda semicheia (a metade dos níveis das impurezas são preenchidos considerando os valores esperados) são calculadas as densidades espectrais (densidade de estados) associadas às impurezas, as funções de correlações de *spin* e carga, suscetibilidades magnéticas e de carga, e a energia de correlação associada as impurezas.

Os resultados são discutidos no contexto dos modelos já existentes na literatura, assim como os casos limites para os quais existem resultados exatos. Os resultados encontrados estão de acordo com os casos limites conhecidos e são interessantes. Mostram também a importância de se considerar todas as interações impureza-impureza, fato negligenciado até agora na literatura.



# Abstract

We study the two impurity Anderson Model Hamiltonian via a Greens function decoupling scheme. This case turns out to be equivalent to the Coherent Potential Approximation (CPA) and furthermore equivalent to the Hubbard-I approximation. We consider all one and two body impurity-impurity interactions.

The parameters associated to the latter include: the intra and intersite Coulomb repulsion, direct (band) hopping, correlated hopping and the exchange term. All of the above are modeled via Slater atomic orbitals, and here we consider the simplest model, non degenerate single impurity level. Including the host metal the resulting independent parameters are: The impurity-metal hybridization constant, the metal host carrier density, the associated Fermi wavevector, the atomic orbital width and the impurity-impurity distance.

For the zero temperature case and in the so called band half filled regime (impurities levels half filled, in the mean) we compute the impurities spectral densities (density of states), spin and charge correlation functions, their respective susceptibilities and the correlation energy.

We discuss our results considering the existing literature as well as the exact results for particular limiting cases. Our results agree with the latter and also yield interesting consequences, among others: the importance of including all impurity-impurity interactions, hitherto not considered.



# Conteúdo

Agradecimentos	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
Lista de Figuras	xvii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Modelo: Hamiltoniano e Funções de Green Associadas</b>	<b>13</b>
2.1 O Hamiltoniano de Anderson para duas impurezas . . . . .	13
<b>3 Soluções com Diversas Simetrias</b>	<b>35</b>
3.1 Caso $m$ não nulo . . . . .	39
3.2 Caso $M$ não nulo . . . . .	41
3.3 Caso $Q$ não nulo . . . . .	42
3.4 Caso molecular . . . . .	43
<b>4 Densidade de Estados, Suscetibilidades, Funções de Correlação e Energia</b>	<b>45</b>
<b>5 Resultados</b>	<b>53</b>
<b>6 Conclusões</b>	<b>87</b>
<b>A Fórmulas Gerais para <i>Band Filling</i> Arbitrário <math>N_i</math></b>	<b>99</b>



# Lista de Figuras

1.1	O efeito do ordenamento magnético na resistividade com alta concentração de impurezas de <i>Mn</i> em <i>Cd</i> devido às interações impureza-impureza fornecendo um máximo a baixa temperatura [17]. . . . .	6
2.1	Esquema das energias de interações neste modelo de Anderson de duas impurezas.	29
2.2	Parâmetros de Slater <i>versus</i> distância impureza-impureza para $a = a_o$ , caso da banda semicheia, $k_F = 1/a_o$ e $\Delta = 1eV$ . . . . .	31
2.3	Parâmetros de Slater <i>versus</i> distância impureza-impureza para $a = 2a_o$ , caso da banda semicheia, $k_F = 1/a_o$ e $\Delta = 1eV$ . . . . .	32
2.4	Parâmetros de Slater <i>versus</i> distância impureza-impureza para $a = 3a_o$ , caso da banda semicheia, $k_F = 1/a_o$ e $\Delta = 1eV$ . . . . .	33
5.1	Densidade de estados, normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal $\Delta$ , para várias larguras de orbitais. Com $R = 4a$ , $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	56
5.2	Densidade de estados, não normalizada por $\Delta$ , para vários parâmetros de hibridização impureza-metal. $R = 12a_o$ , $a = 3a_o$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . Para os diversos valores dos parâmetros vide página 55 deste texto.	57
5.3	Densidade de estados, normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal $\Delta$ , para várias distâncias impureza-impureza $R$ . Com $\Delta = 1eV$ , $a = 3a_o$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	58

5.4	Densidade de estados normalizada por $\rho_0 = \rho(R \rightarrow \infty)$ para diferentes valores de hibridização impureza-metal. As densidades de estados $\rho$ e $\rho_0$ são calculadas na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ). Caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . Para $\Delta \rightarrow \infty$ , tem-se que $\rho = \rho_0$ . . . . .	62
5.5	Densidade de estados, normalizada por $\rho_0 = \rho(R \rightarrow \infty)$ , na energia de Fermi (escala log) versus distância impureza-impureza para várias larguras de orbitais. As densidades de estados $\rho$ e $\rho_0$ são calculadas na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ). Para $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	63
5.6	Suscetibilidade uniforme para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia e $a = 3a_o$ e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	64
5.7	Suscetibilidade uniforme para diferentes larguras de orbitais. $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	65
5.8	Razão suscetibilidade uniforme para duas impurezas pelo dobro da suscetibilidade uniforme de uma impureza, para diferentes larguras de orbitais. $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	66
5.9	Suscetibilidade uniforme para parâmetros de <i>hopping</i> efetivo, equação (2.110) com ( $\varepsilon$ ) e sem ( $\varepsilon_o$ ) o termo oscilatório RKKY para um valor grande de hibridização impureza-metal, $\Delta = 10eV$ . Caso da banda semicheia, $a = 3a_o$ . . . . .	67
5.10	Suscetibilidade uniforme para diferentes larguras de orbitais. $\Delta = 0,01eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	68
5.11	Suscetibilidade <i>staggered</i> para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia, $a = 3a_o$ e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	74
5.12	Suscetibilidade <i>staggered</i> para diferentes larguras de orbitais, $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	75
5.13	Suscetibilidade <i>staggered</i> para diferentes larguras de orbitais. $\Delta = 0,01eV$ , caso da banda semicheia, $k_F = 1/a_o$ . . . . .	76
5.14	Suscetibilidade de carga para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia e $a = 3a_o$ e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	77
5.15	Suscetibilidade de carga para diferentes larguras de orbitais, com $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	78

5.16	Suscetibilidade de carga para diferentes larguras de orbitais. $\Delta = 0,01eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	79
5.17	Função de correlação intersítios para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia, $a = 3a_o$ e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	80
5.18	Função de correlação intrasítio para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia, $a = 3a_o$ e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	81
5.19	Função de correlação intersítio para diferentes larguras de orbitais, com $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	82
5.20	Função de correlação intrasítio para diferentes larguras de orbitais, com $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	83
5.21	Energia de correlação (energia é nula em $R \rightarrow \infty$ ) em unidades de $\Delta$ , para diferentes valores de hibridização impureza-metal. Caso da banda semicheia, para $a = 3a_o$ e $k_F = 1/a_o$ . . . . .	85
5.22	Energia de correlação (energia é nula em $R \rightarrow \infty$ ) para diferentes larguras de orbitais das impurezas. Caso da banda semicheia, $\Delta = 1 eV$ e $k_F = 1/a_o$ . . .	86



# Capítulo 1

## Introdução

Na Física da matéria condensada contemporânea se destaca o estudo dos sistemas eletrônicos fortemente correlacionados [1]-[2]. Entende-se por correlações eletrônicas, os efeitos coulombianos [3]-[8] que não podem ser modelados, ou simplesmente, são desprezados pelo tradicional método de Hartree-Fock (HF) [9]. Nos sistemas relevantes estudados, as interações coulombianas, além das consideradas por HF, constituem a chave para explicar, modelar e prever a grande variedade de fenômenos observados nos últimos 30 a 40 anos. Pode-se mencionar, como exemplo, a transição metal-isolante, a grande diversidade de fases magnéticas, de carga, de ligações químicas alternadas [10] e outras propriedades (calorimétricas, óticas, de transporte, espectrais, etc). Também o estudo dos novos compostos que exibem supercondutividade de alta temperatura crítica tem dado impulso ao considerável desenvolvimento de técnicas e aplicações experimentais, modelos e métodos no progresso dessa área. Esse interesse, evidentemente também, é dirigido ao estudo das fases normais (não supercondutoras já mencionadas) [1].

Os compostos eletrônicos denominados fortemente correlacionados, por exemplo, os férmions pesados [1], compostos de valências flutuantes, ou ligas magnéticas diluídas [10], em geral são compostos de metais de transição, terras raras ou actinídeos, e apresentam características distintas e algumas vezes anômalas em suas propriedades físicas, quando comparados com metais convencionais. Essas novas características se devem às correlações dos elétrons  $3d$  (metais de transição),  $4f$  (lantanídeos) ou  $5f$  (actinídeos) [11]-[15].

Para o caso de um metal simples, o calor específico pode ser escrito na forma  $C(T) =$

$\gamma T + BT^3$ , onde  $\gamma$  é o coeficiente do calor específico, o qual é proporcional à densidade eletrônica no nível de Fermi, e  $B$  é a contribuição dos fônons para o calor específico. Para baixas temperaturas ( $\approx 10$  K) nos sistemas de férmions pesados, o calor específico eletrônico é linear na temperatura e o coeficiente  $\gamma$  é da ordem de  $10^2$  a  $10^3$  vezes o  $\gamma$  dos metais convencionais. Desta propriedade de  $\gamma$  deriva o nome de férmions pesados, sendo que o  $\gamma$  é proporcional a massa efetiva dos elétrons de condução. A suscetibilidade magnética, a baixas temperaturas, é constante para férmions pesados e metais convencionais, sendo também proporcional a massa efetiva dos elétrons de condução.

É interessante apresentar e classificar, brevemente, os experimentos importantes sobre impurezas magnéticas em hospedeiro metálico [16]-[26] em duas amplas categorias de acordo com a escala de energia envolvida. A primeira categoria é para escala de alta energia, da ordem de vários elétrons volts, incluindo experimentos ópticos e de fotoemissão. A segunda categoria inclui experimentos na escala termodinâmica, 1-500 K. Esta cobre diversas variedades de experimentos, os quais podem ser subdivididos em medidas de propriedades termodinâmicas (suscetibilidade, calor específico), propriedades de transporte (resistividade, magnetoresistência, *termopower* [1]). As respostas dinâmicas nesta escala de energia são semelhantes as do espalhamento de nêutrons. Finalmente, existem experimentos que envolvem acoplamento hiperfino do núcleo, semelhante à ressonância magnética nuclear [22], orientação nuclear [23] e experimentos Mössbauer [24]. Estes são sondas locais e dão informações detalhadas sobre a densidade de carga e de *spin* induzidas no hospedeiro metálico na vizinhança da impureza.

Nas espectropias de altas energias, os experimentos ópticos nos anos 60 foram uns dos primeiros tipos de medida que deram evidências direta do estado virtual ligado, descrevendo estados de impureza em um metal hospedeiro. Para detectar estes níveis, grande concentração de impurezas da ordem de 10-20 % foram usados. As posições dos estados virtuais não variam significativamente com a concentração. Estes experimentos, essencialmente, são medidas de absorção, onde os fótons induzem transições interbandas eletrônicas. A intensidade da absorção depende da densidade dos estados inicial e final separados pela frequência do fóton absorvido. Porém, em fotoemissão e *bremstrahlung isochromat spectroscopy* [25], um elétron é removido ou adicionado ao sistema. Existe, nesta técnica, uma comparação mais detalhada entre teoria e experimento, particularmente para sistemas de terras raras. Como

a escala de energia considerada nestes experimentos é da ordem de vários elétron volts, não é razoável desprezar a dependência do parâmetro impureza-metal com a frequência do fóton absorvido.

As medidas termodinâmicas de interesse primário, para sistemas de impurezas magnéticas, são medidas de contribuições das impurezas para a suscetibilidade magnética, o calor específico e a magnetização induzida em um campo aplicado. Os cálculos destas quantidades têm sido feitos desprezando a energia das interações *spin*-órbita e do campo cristalino, os quais necessitam ser levados em conta para fazer previsões para sistemas específicos para comparar com resultados experimentais. Existe uma diferença entre as impurezas dos metais de transição e das terras raras em relativa ordem destes efeitos. Como os elétrons  $4f$  em íons de terras raras se estendem muito mais próximos dos núcleos que os elétrons  $3d$  em íons de metais de transição, e se estendem no interior das camadas  $5d$ , eles são um grande escudo estendido do ambiente local, levando como consequência as interações *spin*-órbita serem mais fortes que as interações do campo cristalino para impurezas de terras raras.

Existem algumas ligas de terras raras da forma  $R_xM_{1-x}C$  [1] onde um componente magnético de terra rara  $R$  substitui um elemento de não terra rara  $M$ , os quais são ainda paramagnéticos a baixa temperatura ou apenas ordenado magneticamente a temperatura muito baixa, geralmente com um momento magnético reduzido. Estas similaridades têm levado essas ligas serem classificadas como *sistemas densos de Kondo* ou *redes de Kondo*, cujo bom exemplo é  $Yb_xY_{1-x}CuAl$  [1], neste caso a suscetibilidade é função da temperatura para  $0 < x < 1$ , onde  $x$  é a concentração de impurezas. A suscetibilidade à temperatura nula varia linearmente com  $x$  sobre um grande alcance de concentração enquanto a posição do máximo é sempre independente de  $x$ . Nestes sistemas, as interações entre os momentos magnéticos parecem ser muito reduzidas comparadas com os compostos normais de terras raras. Este comportamento a temperaturas altas pode freqüentemente ser bem explicada desprezando todas as interações impureza-impureza usando os resultados do modelo de uma impureza.

As propriedades térmicas e de transporte são fontes ricas de informações nos efeitos de muitos corpos. As propriedades de transporte como condutividade, *termopower* e a relação de Lorentz (razão entre a condutividade térmica e o produto da condutividade e a temperatura) [1] apresentam efeitos das impurezas magnéticas na resistividade de metais simples, os quais provocaram o interesse inicial nestes sistemas. Uma importante observação experimental foi a

correlação do termo Curie-Weiss na suscetibilidade com a ocorrência e intensidade do mínimo de resistência [16]. Isto estimulou o trabalho de Kondo levando a sua descoberta dos termos logarítmicos na temperatura devido ao espalhamento do *spin* dos elétrons de condução com o momento local e a conseqüente explicação do mínimo de resistência. O aumento anômalo no espalhamento dos elétrons de condução nos efeitos da temperatura nas outras propriedades de transporte, como a resistividade. Elas são todas realçadas as baixas temperaturas devido à densidade de baixas excitações de energia na ressonância de Kondo [1], a qual sempre está situado, ou muito próximo, ao nível de Fermi.

Para sistemas com baixas temperaturas de Kondo é difícil desconsiderar os efeitos das interações impureza-impureza, particularmente para sistemas *3d* onde interações de impurezas podem ser observadas sempre para concentrações muito baixas. Para sistemas com alta temperatura de Kondo e temperaturas acima da temperatura de Kondo aparece a contribuição dos fônons, os quais aumentam rapidamente com a temperatura.

A dificuldade existente, em trabalhos experimentais recentes, é extrair a dependência com a temperatura da contribuição de impureza simples para a resistência elétrica das impurezas, para temperaturas muito menores que a temperatura de Kondo, isso devido a efeitos de interação impureza-impureza, os quais em alta concentração podem levar a comportamento de vidro de *spin* e ordenamento magnético [1]. Efeitos de interação impureza-impureza levam ao ordenamento magnético e à supressão do espalhamento de *spin* de baixa energia podendo resultar em máximos e mínimos da resistividade como pode ser visto nos resultados de Hedgcock & Rizzuto [17] para *Mn* em *Cd* a baixas temperaturas como na figura 1.1.

As interações impureza-impureza apresentam menos problemas para terras raras do que as impurezas de metais de transição e conseqüentemente é possível obter resultados sobre um amplo intervalo de temperatura. Em comparação com a teoria, a principal característica das impurezas é que induzem propriedades de transporte como função de temperatura e do campo magnético, que podem ser satisfatoriamente explicadas.

Um dos caminhos mais diretos para obter informações sobre as excitações de um sistema, numa faixa de energia térmica, é por espalhamento de nêutrons lentos. Esta técnica tem sido aplicada para ligas magnéticas diluídas para investigar o comportamento de íons de impurezas simples sem seus ambientes locais. Têm-se como exemplos de sistemas estudados *Mn* em *Cu* [18] e *Fe* em *Au* [26]. Como em outros tipos de medidas espectrais existem dificuldades de

trabalhar com baixa concentrações para evitar os efeitos de interações impureza-impureza.

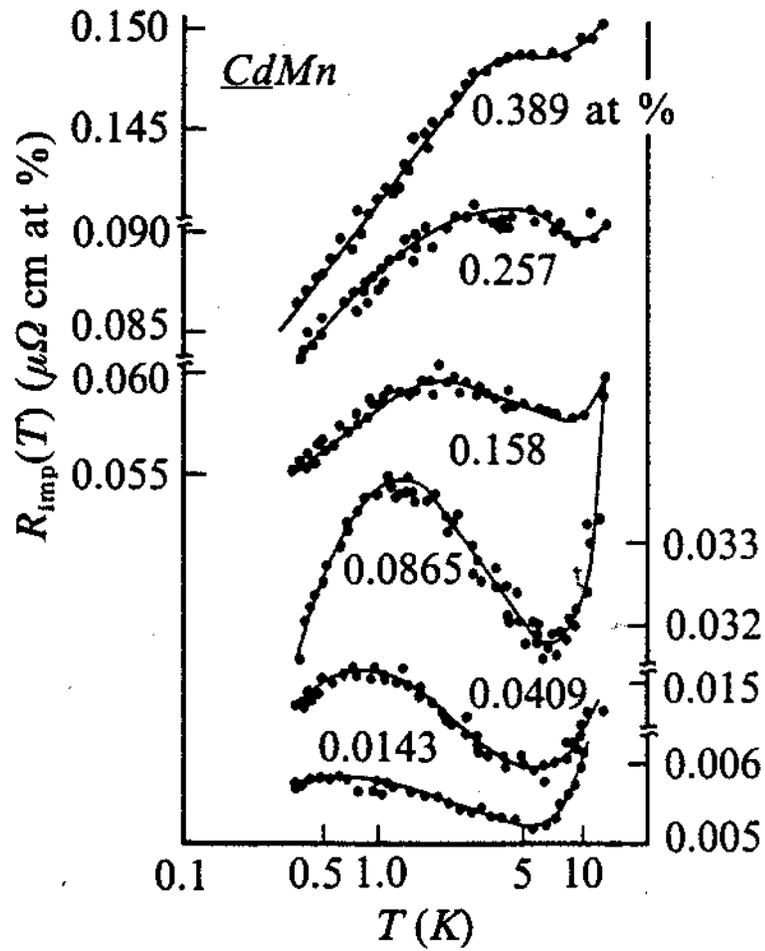


Figura 1.1: O efeito do ordenamento magnético na resistividade com alta concentração de impurezas de  $Mn$  em  $Cd$  devido às interações impureza-impureza fornecendo um máximo a baixa temperatura [17].

Existem um número de ligas concentradas e compostos de *Ce* e *Yb* cuja resposta ao espalhamento de nêutrons parecem refletir o comportamento de um íon simples. Estes são sistemas principalmente paramagnéticos e parecem ter fracas interações impureza-impureza. Várias delas semelhantes a *YbCuAl* e *CeSn<sub>3</sub>*.

Agora é interessante fazer um breve comentário sobre algumas teorias importantes. Existem muitas tentativas [12] para construir Hamiltonianos descrevendo impurezas reais em metais reais, este trabalho está longe de ser completado.

O modelo de Anderson considera uma impureza magnética imersa num hospedeiro metálico não magnético, e estuda, dentre outras coisas, a formação de momentos magnéticos localizados no metal hospedeiro. Conhece-se a solução exata para um caso particular [12].

O modelo de Anderson de uma impureza [27]-[30] é o modelo mais simples para estudar impurezas magnéticas no metal hospedeiro não magnético, sendo que se desprezam as interações impureza-impureza. O metal interage apenas com uma impureza por vez. O problema da impureza isolada é compreendido a nível qualitativo e quantitativo. Porém, o modelo de duas impurezas [31]-[45] é um modelo simplificado para estudar as interações impureza-impureza. Este caso ainda não é entendido na sua totalidade, sendo que não existe solução exata, exceto nos casos limites. É também o caso precursor para estudar a rede de Anderson (modelo periódico de Anderson).

O modelo de Anderson de uma impureza possui dois parâmetros (energias) característicos, o primeiro é o parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta = \pi \langle |V_k|^2 \rangle \rho(\epsilon_F)$ , onde  $V_k$  é a energia associada ao *hopping* eletrônico impureza-metal, e a média  $\langle |V_{k\alpha}|^2 \rangle$  é calculada na superfície de Fermi do metal hospedeiro, e  $\rho(\epsilon_F)$  é a densidade de estado do metal hospedeiro no nível de Fermi. O segundo parâmetro é a energia coulombiana intrasítio da impureza  $U$ , resultando numa única escala de energia  $U/\Delta$  (A energia do sítio de uma impureza  $E_\alpha$  é absorvida na definição de potencial químico).

O modelo de Anderson de duas impurezas, a ser considerado neste trabalho, é o mais simples, e relevante para um estudo embrionário de rede periódica de Anderson. Aqui se considera a concorrência entre as diversas interações, além das consideradas no modelo de uma impureza. Neste caso, os termos são os seguintes:

a) as energias intrasítio das impurezas (termo diagonal no Hamiltoniano)  $E_{\alpha\sigma}$ ,  $\alpha = 1, 2$  o índice das impurezas. Neste trabalho, considera-se o caso mais simples, um nível não

degenerado por impureza [50], [51] ;

- b) a transferência (*hopping*) eletrônica interimpureza (termo não diagonal)  $t$ ;
- c) a repulsão coulombiana intrasítio (termo diagonal)  $U$ ;
- d) a repulsão coulombiana intersítio (termo diagonal)  $W$ ;
- e) a transferência eletrônica interimpureza correlacionada (*correlated hopping*) (termo não diagonal)  $V$ ;
- f) o termo de *exchange* (troca) interimpureza (termo não diagonal)  $J$ , e
- g) a hibridização impureza-metal (termo não diagonal)  $V_{k\alpha}$ .

Comparando com o caso de uma impureza, as novas interações consideradas são  $t$ ,  $W$ ,  $V$  e  $J$  definidas acima, e obedecem uma hierarquia aproximada ( $U > W > V > J$ ). Em geral, na literatura são desconsiderados os termos das interações  $W$ ,  $V$  e  $J$  e nos casos que são considerados todos ou alguns deles, eles são variados independentemente uns dos outros [31], [46]-[49]. Neste trabalho, mostraremos a relevância destes termos e sendo que o número de parâmetros é muito grande, varrer todos esses parâmetros independentemente é do ponto de vista técnico pouco prático. Do ponto de vista formal, estes parâmetros não são independentes e nossa contribuição também inclui uma reparametrização desses parâmetros. Esse procedimento visa reduzir os parâmetros a um conjunto menor de parâmetros independentes e preservar as relações físicas mencionadas acima.

Todos os parâmetros podem ser escritos como integrais que envolvem os orbitais atômicos das impurezas. No caso considerado, um nível eletrônico não degenerado por impureza, uma aproximação simples e relevante consiste em considerar orbitais de Slater [50]-[51] hidrogenóides tipo  $s$ . Como resultado desta reparametrização, os diversos termos de interação são reduzidos a um conjunto menor de dois novos parâmetros independentes: a distância  $R$  impureza-impureza e a largura do orbital denotado por  $a$ .

No trabalho apresentado, os parâmetros independentes a serem considerados são:  $R$  e  $a$  definidos acima, a hibridização impureza-metal  $\Delta$ , o vetor de onda de Fermi  $k_F$  do metal, além dos usuais, os quais são o número médio total de ocupação das impurezas e a temperatura.

Foi desconsiderado o termo de *hopping* correlacionado impureza-metal [52], resultando num termo efetivo de hibridização, que depende da ocupação dos estados da impurezas e do metal. Este termo será abordado em trabalhos posteriores. Porém todos os termos de um e dois corpos das impurezas são considerados neste trabalho.

O efeito Kondo [28]-[30], ou seja, a blindagem do momento magnético da impureza pelos elétrons de condução, origina-se da concorrência entre a hibridização impureza-metal e a repulsão coulombiana  $U$ . Este efeito deriva da interação do metal hospedeiro com a impureza e o Hamiltoniano que descreve este efeito, o modelo de Kondo, resulta ser um caso particular do modelo de Anderson [35]. A interação RKKY [33] se origina também a partir da hibridização impureza-metal, resultando numa interação efetiva (indireta) entre impurezas. Embora ambos os efeitos tenham a mesma origem, no efeito Kondo, o metal blinda o momento magnético de uma impureza, e a interação RKKY ordena magneticamente as impurezas via a hibridização impureza-metal. Para o caso de mais de uma impureza, o efeito Kondo e a interação RKKY concorrem. Neste trabalho é possível estudar esta concorrência.

Neste trabalho é apresentado um esquema de desacoplamento das funções de Green, visando a incorporação dos efeitos de correlação desconsiderados na aproximação de HF. O esquema de desacoplamento proposto resulta ser equivalente ao esquema dos campos efetivos, neste caso, um *Coherent Potential Approximation* CPA [53]-[64] generalizado ao caso de duas impurezas (*cluster*). Também, sendo que as impurezas podem ser consideradas como um caso de uma banda sem dispersão, o resultado resulta ser equivalente à aproximação Hubbard-I [47].

Neste trabalho, estudamos um modelo generalizado de Anderson para duas impurezas. São calculadas diversas suscetibilidades (magnéticas e de carga), a densidade espectral de estados (as contribuições das impurezas), diversas funções de correlação e a energia de correlação; variando a distância impureza-impureza e a largura do orbital da impureza, para valores dados dos outros parâmetros. Neste trabalho, consideramos o caso de temperatura nula e de banda semicheia (um portador por impureza, na média).

Os resultados deste trabalho contribuem para uma melhor compreensão da concorrência do efeito Kondo e a interação RKKY, estabelecendo os fundamentos para um estudo da rede de Anderson e monitorar as deficiências e virtudes do método CPA.

Muitas aproximações têm sido aplicadas ao modelo de Anderson como por exemplo: HF [31], método variacional [36]-[39], diagonalização direta [37], método perturbativo [40], Monte Carlo [41], [42], Grupo de Renormalização numérico (RG) [43], [44] e o método de bósons escravos [45].

Entre as grandezas calculadas, por exemplo, menciona-se a suscetibilidade *staggered*  $\chi_S$ .

Esta suscetibilidade diverge ou não, dependendo do método utilizado. Jones *et al* [43] encontraram que  $\chi_S$  diverge no caso que o acoplamento antiferro intersítio é igual ou o dobro da temperatura de Kondo do modelo de uma impureza. Recentemente Yanagisawa [36] investigou um sistema de tamanho pequeno com duas impurezas de Anderson e encontrou que a suscetibilidade *staggered*,  $\chi_S$ , apresenta uma anomalia finita. Por outro lado, Fye e Hirsch [41] investigaram o modelo de Anderson de duas impurezas de Anderson pelo método de Monte Carlo e não encontraram divergência na suscetibilidade *staggered*  $\chi_S$ . T. Saso e H. Kato [38] trabalharam com o método variacional aplicado ao modelo de Kondo para duas impurezas acopladas e encontraram que  $\chi_S$  diverge. Os métodos de Monte Carlo quântico [42] e de bósons escravos [45] não encontraram a divergência de  $\chi_S$ .

Cada técnica [39] tem suas virtudes e limitações. O grupo de renormalização numérico é aplicada a nosso modelo e poderia testar nossa aproximação. Este é um método exato, o qual tem grande sucesso na solução do modelo de uma impureza e também de duas impurezas [43], e seria uma boa forma de testar nossa aproximação. O método de Monte Carlo [41], [42] é também exato, mas tem problema de convergência no regime de baixas temperaturas. Em referência aos métodos aproximados, as técnicas de campo médio de bósons escravos são simples de implementar e podem ser estendidas prontamente para a rede, mas como típicas do campo médio, algumas flutuações são negligenciadas. O método variacional [36]-[39] fornece uma função de onda do estado fundamental e uma simples descrição da Física envolvida. Os resultados dependem da escolha das bases e as propriedades de líquido de Fermi não podem ser estudadas por este método, um fato que não é freqüentemente enfatizado.

A metodologia usada, neste trabalho, foi utilizar um método de desacoplamento das funções de Green, resolvendo assim, equações de movimento para essas funções [63]. A solução (aproximada) resultou ser equivalente ao método dos campos efetivos [10], [59]. Este método aproximado permite calcular as diversas grandezas num contexto de um quadro físico intuitivo, que descreve a física essencial e exato nos regimes de limites conhecidos. Permite também o gerenciamento dos diversos parâmetros considerados. O aspecto inédito consiste em considerar parâmetros não incluídos nos diversos estudos já mencionados, e também em reduzir esses parâmetros a um conjunto relevante de parâmetros independentes.

Assim foram calculadas as funções de Green relevantes. A partir dessa, foram calculados os números médios de ocupação das impurezas (equações autoconsistentes, em princípio). As

diversas soluções, para esses números de ocupação, podem ser classificadas segundo simetrias de tipo antiferromagnética, tipo ferromagnética, e simetria de carga [10], [46] e [61]. No caso considerado neste trabalho (temperatura nula e caso de banda semicheia) a única solução física encontrada corresponde ao caso homogêneo (desordenado).

Este Capítulo 1 contém uma introdução geral aos aspectos teóricos e uma breve exposição de aspectos experimentais, relevantes ao trabalho desenvolvido.

No Capítulo 2, apresenta-se o Hamiltoniano do problema, as equações de movimento para as diversas funções de Green, o método de desacoplamento utilizado, e a conexão desses resultados com o método dos campos efetivos [10], [60], também são apresentadas as funções de Slater hidrogenóide apropriadas para reparametrizar os parâmetros originais.

No Capítulo 3, estudam-se as diversas possíveis soluções para os números de ocupação das impurezas, considerando diversas simetrias para o caso de banda semicheia. Em apêndice A apresentam-se as equações para o caso mais geral, visando trabalhos posteriores nesse sentido.

No Capítulo 4 são calculadas analiticamente as grandezas físicas relevantes: densidade espectral de estados, suscetibilidades magnéticas e de carga, diversas funções de correlações e a energia de correlação do modelo.

O Capítulo 5 apresenta os resultados encontrados.

No Capítulo 6 as conclusões são apresentadas, resumindo, discutindo, comentando e comparando os resultados obtidos. Discute-se também as possíveis extensões visando futuros trabalhos.

Em Apêndice B inclui-se uma cópia de um artigo aceito no *Physica B* relacionado com o presente trabalho.



## Capítulo 2

# Modelo: Hamiltoniano e Funções de Green Associadas

Neste capítulo é apresentado o Hamiltoniano de duas impurezas, o qual é resolvido através de um esquema de desacoplamento das funções de Green. Neste caso, o resultado é equivalente a aproximação de potencial coerente (CPA) ou método dos campos efetivos.

### 2.1 O Hamiltoniano de Anderson para duas impurezas

O Hamiltoniano de Anderson para duas impurezas imersas num metal hospedeiro não magnético é dado por [10]:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + H_1 + H_n \quad , \quad (2.1)$$

onde o primeiro termo é o Hamiltoniano usual para os elétrons de condução (banda  $\varepsilon_k$ ) do metal hospedeiro. O Hamiltoniano (exato) das impurezas,  $H_1$ , é dado por

$$\begin{aligned} H_1 = & \sum_{\alpha\sigma} E_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} + \sum_{\alpha\sigma} (t d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha}\sigma} + c.c.) + \frac{U}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} + \frac{W}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\bar{\alpha},-\sigma} \\ & + \frac{W-J}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\bar{\alpha}\sigma} + V \sum_{\alpha\sigma} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha}\sigma} (n_{\alpha,-\sigma} + n_{\bar{\alpha},-\sigma}) \\ & + \frac{J}{2} \sum_{\alpha\sigma} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha}\sigma} (d_{\alpha,-\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha},-\sigma} + d_{\bar{\alpha},-\sigma}^\dagger d_{\alpha,-\sigma}). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Os diversos parâmetros são definidos a seguir: a) os termos de um corpo: os diagonais  $E_{\alpha\sigma}$ , energias intrasítio das impurezas (considera-se o caso mais simples, de um nível não degene-

rado por impureza), e o termo não diagonal  $t$  (como é usual escolhe-se real), transferência eletrônica interimpureza; b) os termos de dois corpos: os diagonais  $U$ , repulsão coulombiana intrasítio, e  $W$ , repulsão coulombiana intersítio diagonal; e os termos não diagonais  $V$ , *hopping* interimpureza correlacionado; e  $J$ , *exchange* (troca) interimpureza. Sendo  $S_\alpha = \frac{1}{2}\sigma_\alpha$ , o operador de *spin* eletrônico no sítio  $\alpha$ .

No  $H_n$  inclui-se a interação impureza-metal, dada por

$$H_n = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_{\alpha k \sigma} (V_{k\alpha} c_{k\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma} + c.c.), \quad (2.3)$$

onde  $V_{k\alpha}$  é a hibridização impureza-metal (não diagonal),  $N_S$  é número total de sítios [9].

Existe um caso de grande interesse se o número de sítios for igual ao número de elétrons (ou buracos), ele é denominado caso de banda semicheia. Por analogia e conveniência, se o número de elétrons nas impurezas preenchem (na média) a metade dos níveis das impurezas, denomina-se, também, de caso de banda semicheia [62]. No caso considerado, duas impurezas com um nível não degenerado (exceto pelo *spin*) por impureza, o número total de níveis é 4, e o caso de banda semicheia tem o número médio total de elétrons das impurezas  $N_i = 2$ . Os  $d_{\alpha\sigma}^\dagger$  e  $c_{k\sigma}^\dagger$  são os usuais operadores criação para as impurezas e os elétrons de condução, respectivamente, e  $n_{\alpha\sigma} = d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma}$  e  $n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma}$  são os respectivos operadores de números. O vetor de onda do elétron de condução  $k$  está na primeira zona de Brillouin, e  $\sigma$  é o índice de *spin*, e o índice de sítio  $\alpha \neq \bar{\alpha} = 1, 2$ .

O Hamiltoniano da equação (2.2) pode ser escrito também da forma equivalente [10],[72]:

$$\begin{aligned} H_1 = & \sum_{\alpha\sigma} E_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} + \sum_{\alpha\sigma} (t d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha}\sigma} + c.c.) + \frac{U}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} + \frac{W - \frac{J}{2}}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\bar{\alpha}\sigma} \\ & + V \sum_{\alpha\sigma} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha}\sigma} (n_{\alpha,-\sigma} + n_{\bar{\alpha},-\sigma}) - J \sum_{\alpha} \vec{S}_\alpha \cdot \vec{S}_{\bar{\alpha}} + J \sum_{\alpha} d_{\alpha\uparrow}^\dagger d_{\alpha\downarrow}^\dagger d_{\bar{\alpha}\downarrow} d_{\bar{\alpha}\uparrow} \quad , \quad (2.4) \end{aligned}$$

sendo  $\vec{S}_\alpha = \frac{1}{2}\vec{\sigma}_\alpha$  o operador de *spin* eletrônico no sítio  $\alpha$

$$\vec{\sigma}_\alpha = \begin{pmatrix} d_{\alpha\uparrow} & d_{\alpha\downarrow} \end{pmatrix} \vec{\sigma} \begin{pmatrix} d_{\alpha\uparrow} \\ d_{\alpha\downarrow} \end{pmatrix}, \quad (2.5)$$

e as componentes de  $\vec{\sigma}$  dadas pelas matrizes de Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

O termo de *hopping* correlacionado impureza-metal, já mencionado na introdução, pode ser incorporado no Hamiltoniano  $H_n$  da forma

$$H_n \leftarrow H_n - \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_{k\sigma} V'_{kd} n_{\alpha,-\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma} + c.c.). \quad (2.7)$$

Define-se o parâmetro  $\Delta$  segundo a usual definição do parâmetro efetivo de hibridização entre a impureza-metal [1]:  $\Delta = \pi \langle |V_{k\alpha}|^2 \rangle \rho(\varepsilon_F)$ , onde  $\rho(\varepsilon_F)$  é a densidade de estados do metal hospedeiro medida no nível de Fermi. Nesse caso é considerado uma densidade de estados metálica com banda larga e de variação lenta perto do nível de Fermi [27]. A média  $\langle |V_{k\alpha}|^2 \rangle$  é calculada na superfície de Fermi do metal hospedeiro. O termo  $V_{k\alpha}$  satisfaz a relação de fase [31]

$$V_{k1} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} V_{k2}, \quad (2.8)$$

sendo  $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$  a distância impureza-impureza. A relação de fase se deve ao fato que as duas impurezas estão em dois sítios quaisquer da rede periódica do hospedeiro.

A energia de um corpo associada ao problema é definida por

$$T(r) = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} - \sum_{\alpha=1}^2 \frac{eZ}{|r - R_\alpha|}, \quad (2.9)$$

sendo  $Z$  a carga do núcleo ( $Z = 1$  neste caso),  $e$  e  $m$  a carga e a massa do elétron, respectivamente. O potencial coulombiano eletrônico é dado por

$$v(r - r') = \frac{e^2}{|r - r'|}. \quad (2.10)$$

Para as impurezas associam-se funções ortogonais  $\Phi_\alpha(r)$  do tipo Wannier: uma combinação linear de orbitais atômicos (e neste caso reais). Definem-se a densidade  $\rho_\alpha(r) = \Phi_\alpha(r)^* \Phi_\alpha(r)$  e o termo de troca (*exchange*)  $X_{\alpha\bar{\alpha}}(r) = \Phi_\alpha(r)^* \Phi_{\bar{\alpha}}(r)$ . Logo, os elementos de matriz do Hamiltoniano (equação (2.1)) podem ser classificados como: a energia do sítio

$$E_{\alpha\sigma} = \langle \alpha | T | \alpha \rangle = \int dr \Phi_\alpha(r) T(r) \Phi_\alpha(r), \quad (2.11)$$

o salto (*hopping*) impureza-impureza

$$t = \langle \alpha | T | \bar{\alpha} \rangle = \int dr \Phi_\alpha(r) T(r) \Phi_{\bar{\alpha}}(r), \quad (2.12)$$

a repulsão intrasítio

$$U = \langle \alpha\alpha | v | \alpha\alpha \rangle = \int dr dr' \rho_\alpha(r) v(r - r') \rho_\alpha(r'), \quad (2.13)$$

a repulsão intersítio

$$W = \langle \alpha \bar{\alpha} | v | \alpha \bar{\alpha} \rangle = \int dr dr' \rho_{\alpha}(r) v(r - r') \rho_{\bar{\alpha}}(r'), \quad (2.14)$$

o salto correlacionado

$$V = \langle \alpha \alpha | v | \alpha \bar{\alpha} \rangle = \langle \alpha \alpha | v | \bar{\alpha} \alpha \rangle = \langle \alpha \bar{\alpha} | v | \alpha \alpha \rangle = \langle \bar{\alpha} \alpha | v | \alpha \alpha \rangle = \int dr dr' \rho_{\alpha}(r) v(r - r') X_{\alpha \bar{\alpha}}(r'), \quad (2.15)$$

e a integral de troca

$$J = \langle \alpha \bar{\alpha} | v | \bar{\alpha} \alpha \rangle = \langle \bar{\alpha} \alpha | v | \alpha \bar{\alpha} \rangle = \int dr dr' X_{\alpha \bar{\alpha}}^*(r) v(r - r') X_{\alpha \bar{\alpha}}(r'). \quad (2.16)$$

Apresentam-se, agora, algumas das propriedades do formalismo de Zubarev (com  $\hbar = k_B = 1$ ) [47], [63]. Considerando-se um operador qualquer  $A$ , sua evolução temporal é dada no formalismo de Heisenberg por

$$i \frac{dA}{dt} = [A(t), H]_{-} \quad (2.17)$$

sendo

$$A(t) = e^{iHt} A e^{-iHt}, \quad (2.18)$$

e  $[\cdot, \cdot]_{\pm}$  denota anticomutador e comutador, respectivamente.  $H$  é o operador Hamiltoniano grande canônico  $H \rightarrow H - \mu N_0$ ,  $\mu$  é o potencial químico, o operador de número  $N_0$  inclui o número de elétrons do metal hospedeiro  $N_e$  e das impurezas  $N_i$  do modelo ( $N_0 = N_i + N_e$ ), e assim  $N_e$  incorpora-se ao Hamiltoniano do hospedeiro e  $N_i$  ao Hamiltoniano  $H_1$ . No *ensemble* grande canônico [66], o operador densidade  $\rho$  é expresso como

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta H}, \quad (2.19)$$

sendo  $Z(\mu, V, T) = Tr e^{-\beta H}$  a função *grande partição* do sistema.  $V$  e  $T = \beta^{-1}$  são o volume e a temperatura do sistema, respectivamente. A média estatística de um operador dado  $A$  no *ensemble* grande canônico é dado por

$$\langle A \rangle = Z^{-1} Tr e^{-\beta H} A. \quad (2.20)$$

Define-se a função de Green retardada  $G_{AB}(t)$  para dois operadores fermiônicos dados  $A$  e  $B$ , pela expressão

$$G_{AB}(t) = \langle \langle A(t) : B \rangle \rangle = -i\theta(t) \langle [A(t), B]_{+} \rangle, \quad (2.21)$$

e diferenciando em relação a  $t$ , obtém-se

$$i \frac{dG_{AB}}{dt} = \frac{d\theta(t)}{dt} \langle [A(t), B]_+ \rangle + \left\langle \left\langle \left[ i \frac{dA(t)}{dt} : B(0) \right]_+ \right\rangle \right\rangle, \quad (2.22)$$

onde a função degrau  $\theta$  é definida em termos da função delta de Dirac

$$\theta = \int_{-\infty}^t \delta(t) dt, \quad (2.23)$$

Considerando as equações (2.17) e (2.23) para  $A(t)$ , pode-se escrever a equação (2.22) na forma

$$i \frac{dG_{AB}}{dt} = \delta(t) \langle [A, B]_+ \rangle + \langle \langle [A(t), H]_- : B \rangle \rangle = \delta(t) \langle [A, B]_+ \rangle + G_{DB}, \quad (2.24)$$

sendo  $D = [A(t), H]_-$ . A equação anterior (2.24) relaciona uma dada função de Green com uma outra de ordem superior, resultando numa recorrência hierárquica de ordem infinita. Neste trabalho, será implementado um método de desacoplamento, gerando um sistema consistente e fechado de equações de movimento para as funções de Green relevantes. Define-se a transformada de Laplace das funções de Green retardadas, dada por [47], [63]:

$$G_{AB}(\omega) = \langle \langle A : B \rangle \rangle_\omega = -i \int_0^\infty dt e^{i\omega t} \langle [A(t), B]_+ \rangle \quad (2.25)$$

com  $Im \omega = 0^+$ , resultando nas equações de movimento

$$\omega \langle \langle A : B \rangle \rangle_\omega = \langle [A, B]_+ \rangle + \langle \langle [A, H]_- : B \rangle \rangle_\omega. \quad (2.26)$$

Os valores esperados (médias estatísticas) [10] são definidos em termos do funcional espectral  $S$ :

$$\langle BA \rangle = S[G_{AB}] = -\frac{1}{\pi} Im \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G_{AB}(\omega) f(\omega - \mu), \quad (2.27)$$

onde  $f$  é a distribuição de Fermi-Dirac

$$f(x) = (1 + \exp \beta x)^{-1}. \quad (2.28)$$

A primeira aproximação, feita neste trabalho, é considerar na aproximação Hartree-Fock (HF), as contribuições dos spins paralelos, do hopping correlacionado e de troca, tratá-se do quinto, sexto e sétimo termos da equação (2.2), respectivamente. No caso do termo dos *spins* paralelos [10], [47] e [60], essas correlações são pequenas quando comparadas com as de *spins*

antiparalelos. Essencialmente, nesta aproximação HF dados dois operadores quaisquer  $A$  e  $B$ , o produto é aproximado por

$$AB \rightarrow A\langle B \rangle + \langle A \rangle B - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (2.29)$$

onde  $\langle A \rangle$  e  $\langle B \rangle$  são os valores esperados dos operadores  $A$  e  $B$ , respectivamente. Para deduzir a equação (2.29), considerando  $\delta A$  e  $\delta B$  as flutuações em torno da média dos operadores  $A$  e  $B$ , temos que

$$\begin{aligned} A &= \langle A \rangle + \delta A, & \delta A &= A - \langle A \rangle, \\ B &= \langle B \rangle + \delta B, & \delta B &= B - \langle B \rangle, \end{aligned} \quad (2.30)$$

resultando em

$$AB \equiv \langle A \rangle \langle B \rangle + \langle A \rangle \delta B + \langle B \rangle \delta A + \delta A \delta B, \quad (2.31)$$

desprezando o produto das flutuações (ou seja,  $\delta A \delta B \approx 0$ ) obtém-se o resultado

$$AB \approx \langle A \rangle \langle B \rangle + \langle A \rangle \delta B + \langle B \rangle \delta A \equiv A \langle B \rangle + B \langle A \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (2.32)$$

utilizando essa aproximação nos termos já mencionados acima, eles se transformam em termos de um corpo e são incorporados nesses e/ou como uma constante aditiva ao Hamiltoniano.

Usando a aproximação Hartree-Fock, e lembrando que o Hamiltoniano a ser considerado é grande canônico e com  $N_i = \sum_{i\sigma} \langle n_{i\sigma} \rangle$  sendo o número médio total de elétrons das impurezas, têm-se as seguintes substituições

$$E_{\alpha\sigma} \rightarrow E_{\alpha\sigma} + 4\gamma \langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle - \mu N_i, \quad (2.33)$$

e

$$t \rightarrow t + V(\langle n_{\alpha,-\sigma} \rangle + \langle n_{\bar{\alpha},-\sigma} \rangle) + J \langle d_{\alpha,-\sigma} d_{\bar{\alpha},-\sigma} \rangle. \quad (2.34)$$

onde

$$\gamma = \frac{W - J}{4}. \quad (2.35)$$

O último termo da equação (2.34) é considerado desprezível devido ao fato que ambos,  $J$  e  $\langle d_{\alpha,-\sigma} d_{\bar{\alpha},-\sigma} \rangle$  serem muito menores que os outros termos envolvidos nesta aproximação de

HF. Finalmente, considerando as aproximações das equações (2.33) e (2.34), o termo  $H_1$  do Hamiltoniano total pode ser reescrito como

$$H_1 = \sum_{\alpha\sigma} E_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\alpha-\sigma} + \frac{W}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\bar{\alpha},-\sigma} + \sum_{\alpha\sigma} (t d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha}\sigma} + c.c.). \quad (2.36)$$

Definem-se as grandezas auxiliares

$$\gamma_{\alpha\beta}^\sigma = n_{\alpha,-\sigma} d_{\beta\sigma}, \quad (2.37)$$

$$\gamma_{\alpha k}^\sigma = n_{\alpha,-\sigma} c_{k\sigma}, \quad M_\beta^\sigma = n_{1,-\sigma} n_{2,-\sigma} d_{\beta\sigma} = n_{\bar{\beta},-\sigma} \gamma_{\beta\beta}^\sigma, \quad (2.38)$$

$$M_k^\sigma = n_{1,-\sigma} n_{2,-\sigma} c_{k\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} n_{\bar{\alpha},-\sigma} \gamma_{\alpha k}^\sigma, \quad (2.39)$$

$$\theta_\alpha^\sigma = \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k (V_{\alpha k}^* d_{\alpha\sigma}^+ c_{k\sigma} - V_{k\alpha} c_{k\sigma}^+ d_{\alpha\sigma}), \quad (2.40)$$

$$\theta^\sigma = t^* d_{2\sigma}^+ d_{1\sigma} - t d_{1\sigma}^+ d_{2\sigma}, \quad (2.41)$$

$$\kappa_\alpha = t \delta_{1\alpha} + t^* \delta_{2\alpha}. \quad (2.42)$$

Fazendo-se uso das relações de anticomutação:

$$\{d_\alpha, d_\beta^+\} = \delta_{\alpha\beta}, \quad \{c_k, c_{k'}^+\} = \delta_{kk'}, \quad (2.43)$$

avaliam-se os valores esperados

$$\langle \{\gamma_{\alpha\beta}, d_{\beta'}^+\} \rangle = p_\alpha \delta_{\beta\beta'}, \quad \langle \{\gamma_{\alpha k}, c_{k'}^+\} \rangle = p_\alpha \delta_{kk'}, \quad (2.44)$$

$$\langle \{M_\alpha, d_\beta^+\} \rangle = p_{12} \delta_{\alpha\beta}, \quad \langle \{M_k, c_{k'}^+\} \rangle = p_{12} \delta_{kk'}, \quad (2.45)$$

onde os índices de *spin* estão implícitos nas equações (2.43), (2.44) e (2.45). Os  $p$ 's são dados por

$$p_\alpha = \langle n_{\alpha,-\sigma} \rangle, \quad p_{12} = \langle n_{1,-\sigma} n_{2,-\sigma} \rangle. \quad (2.46)$$

Definem-se as seguintes funções de Green:

$$G_{\alpha\beta} = \langle \langle d_\alpha : d_\beta^+ \rangle \rangle, \quad G_{k\alpha} = \langle \langle c_k : d_\alpha^+ \rangle \rangle, \quad (2.47)$$

$$G_{\alpha k} = \langle \langle d_\alpha : c_k^+ \rangle \rangle, \quad \Gamma_{\alpha\beta}^k = \langle \langle \gamma_{\alpha k} : d_\beta^+ \rangle \rangle, \quad (2.48)$$

e

$$\Gamma_{\alpha\beta} = \langle \langle \gamma_{\alpha\alpha} : d_\beta^+ \rangle \rangle, \quad (2.49)$$

$$R_{\alpha\beta} = \langle\langle \gamma_{\alpha\bar{\alpha}} : d_{\beta}^{\dagger} \rangle\rangle, \quad (2.50)$$

$$Q_{\alpha\beta} = \langle\langle M_{\alpha} : d_{\beta}^{\dagger} \rangle\rangle, \quad (2.51)$$

onde os índices de *spin* estão implícitos nas equações (2.47), (2.48), (2.49), (2.50) e (2.51). Os comutadores necessários para calcular as funções de Green são

$$[d_{\alpha\sigma}, H] = E_{\alpha\sigma}d_{\alpha\sigma} + \kappa_{\alpha}d_{\bar{\alpha}\sigma} + U\gamma_{\alpha\alpha} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\alpha k}^* c_{k\sigma} + W\gamma_{\bar{\alpha}\alpha}, \quad (2.52)$$

$$[n_{\alpha\sigma}, H] = \theta_{\alpha}^{\sigma} + (-1)^{\alpha}\theta^{\sigma}, \quad (2.53)$$

$$[c_{k\sigma}, H] = \varepsilon_k c_{k\sigma} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} (V_{k\alpha}d_{\alpha\sigma} + V_{k\bar{\alpha}}d_{\bar{\alpha}\sigma}), \quad (2.54)$$

$$[\gamma_{\alpha\alpha}, H] = (E_{\alpha\sigma} + U)\gamma_{\alpha\alpha} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\alpha k}^* \gamma_{\alpha k} + WM_{\alpha} + ((-1)^{\alpha}\theta^{\sigma} + \theta_{\alpha}^{\sigma})d_{\alpha\sigma} + \kappa_{\alpha}\gamma_{\alpha\bar{\alpha}}, \quad (2.55)$$

$$[\gamma_{\alpha k}, H] = \varepsilon_k \gamma_{\alpha k} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} (V_{\alpha k} \gamma_{\alpha\alpha} + V_{\bar{\alpha}k} \gamma_{\alpha\bar{\alpha}}) + c_{k\sigma} (\theta_{\alpha}^{-\sigma} - \theta^{\sigma}), \quad (2.56)$$

$$[n_{k\sigma}, H] = -(\theta_{\alpha}^{\sigma} + \theta_{\bar{\alpha}}^{\sigma}), \quad (2.57)$$

$$[\gamma_{\alpha\bar{\alpha}}, H] = E_{\bar{\alpha}\sigma}\gamma_{\alpha\bar{\alpha}} + \kappa_{\bar{\alpha}}\gamma_{\alpha\alpha} + UM_{\bar{\alpha}} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\bar{\alpha}k}^* \gamma_{\alpha k} + W\gamma_{\alpha\bar{\alpha}}. \quad (2.58)$$

Exceto no caso  $U = W = V = J = 0$  as equações de Green ficam sempre em termos de funções de Green mais complexas [10], [47], [60], [63]. O método de desacoplamento é utilizado para cortar a hierarquia nas equações de movimento das funções de Green. Sejam  $A, B$  e  $C$  três operadores quaisquer. Por desacoplamento entende-se a aproximação

$$\langle\langle AB : C \rangle\rangle \cong \langle B \rangle \langle\langle A : C \rangle\rangle$$

Utilizando essa aproximação nas equações (2.44) e (2.45), com  $B = \langle n_{\alpha, -\sigma} \rangle \equiv n_{\alpha, -\sigma}$  tem-se que  $\Gamma_{\alpha\beta} = n_{\alpha, -\sigma} \langle\langle d_{\alpha\sigma} : d_{\beta\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle$ ,  $R_{\alpha\beta} = n_{\alpha, -\sigma} \langle\langle d_{\bar{\alpha}\sigma} : d_{\beta\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle$ . Dessa forma a equação (2.47) para  $G_{\alpha\beta}$  é desacoplada do resto das equações (2.49), (2.50) e (2.51) e resulta equivalente a HF. Tentativas de desacoplamento de ordem superior geram diversas soluções que devem ser comparadas com outras aproximações e limites conhecidos. Não existe um método geral para testar a coerência ou relevância dos desacoplamentos além do HF, e as conseqüências devem ser estudadas caso a caso [10], [47], [60], [63] [64] e [67]. Nossa proposta é considerar o desacoplamento com  $B = \theta$ , onde  $\theta$  representa  $\theta_{\alpha}^{\sigma}$  ou  $\theta^{\sigma}$  (note-se que  $\langle \theta \rangle \equiv 0$ ). Esse

procedimento leva a uma estrutura de equações que pode ser relacionada com outros métodos. Nesse esquema proposto um sistema consistente de equações dinâmicas para as diversas funções de Green é obtido.

Um esquema de desacoplamento visa fechar as relações de recorrência das equações de movimento para as funções de Green e assim produzir um sistema finito e consistente para as funções de Green relevantes [10], [47], [60], [63], [64] e [67]. Neste caso, é relevante ir além de Hartree-Fock. O esquema mais simples encontrado requer que o termo diagonal com *spins* paralelos ( $W$ ), seja tratado no contexto Hartree-Fock (caso contrário, um número muito grande de funções de Green auxiliares são necessárias, inviabilizando qualquer esquema de aproximações). Com aquelas restrições e por simples inspeção das equações, é aparente que certos operadores podem ser desacoplados [10], [60], [64] e [67] resultando num sistema coerente de "poucas" equações. Esses resultados não tem justificativa física e podem até incorporar elementos não físicos e espúrios. No caso deste trabalho, o resultado foi identificado como aproximação CPA [53]-[64], dando assim uma justificativa física de desacoplamento obtido.

Considerando a contribuição ( $W$ ) com *spins* paralelos, uma condição suficiente é desacoplar os operadores  $\theta$  sendo a média deles nula. Assim o desacoplamento tem a virtude de ser além de Hartree-Fock, mas sem justificativa física (poderia ser pior que *HF*).

Aqui então conseguimos identificar o resultado com o *CPA*, que assim tem uma justificativa física (é uma média sobre configurações *quenched*) resultando num campo efetivo (a autoenergia).

O fato de considerar impurezas com um nível (podem ser considerados um número finito de níveis) não muda o fato do *CPA* ser trivialmente equivalente a aproximação Hubbard  $I$ , neste caso particular.

Logo as equações dinâmicas para as diversas funções de Green são:

$$(\omega - E_{\alpha\sigma})G_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \kappa_{\alpha}G_{\bar{\alpha}\beta} + U\Gamma_{\alpha\beta} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\alpha k}^* G_{k\beta} + W R_{\bar{\alpha}\beta}, \quad (2.59)$$

$$(\omega - E_{\alpha\sigma} - U)\Gamma_{\alpha\beta} = p_{\alpha}\delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\alpha k}^* \Gamma_{\alpha\beta}^k + W Q_{\alpha\beta} + \kappa_{\alpha} R_{\alpha\beta}, \quad (2.60)$$

$$(\omega - \varepsilon_k)G_{k\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N_S}}(V_{k\bar{\alpha}}G_{\bar{\alpha}\alpha} + V_{k\alpha}G_{\alpha\alpha}), \quad (2.61)$$

$$(\omega - \varepsilon_k)\Gamma_{\alpha\beta}^k = \frac{1}{\sqrt{N_S}}(V_{k\alpha}\Gamma_{\alpha\beta} + V_{k\bar{\alpha}}R_{\alpha\beta}), \quad (2.62)$$

$$(\omega - E_{\bar{\alpha}\sigma})R_{\alpha\beta} = p_\alpha\delta_{\bar{\alpha}\beta} + \kappa_{\bar{\alpha}}\Gamma_{\alpha\beta} + UQ_{\bar{\alpha}\beta} + \frac{1}{\sqrt{N_S}}\sum_k V_{\bar{\alpha}k}^*\Gamma_{\alpha\beta}^k + WR_{\alpha\beta}, \quad (2.63)$$

$$(\omega - E_{\alpha\sigma} - W - U)Q_{\alpha\beta} = p_{12}\delta_{\alpha\beta} + \kappa_\alpha Q_{\bar{\alpha}\beta} + \frac{1}{\sqrt{N_S}}\sum_k V_{\alpha k}^*Q_{k\beta}, \quad (2.64)$$

$$(\omega - \varepsilon_k)Q_{k\beta} = \frac{1}{\sqrt{N_S}}(V_{k\alpha}Q_{\alpha\beta} + V_{k\bar{\alpha}}Q_{\bar{\alpha}\beta}). \quad (2.65)$$

Segundo as considerações prévias sobre a banda do hospedeiro e da relação de fase, equação (2.8), têm-se

$$S_{\alpha\alpha} = -i\Delta = -i\pi\langle|V_{k\alpha}|^2\rangle\rho(\varepsilon_F), \quad (2.66)$$

e

$$S_{\alpha\bar{\alpha}} = \frac{1}{N_S}\sum_k \frac{V_{\alpha k}^*V_{k\beta}}{\omega - \varepsilon_k} = -i\Delta f(R), \quad (2.67)$$

onde  $f(R) = (k_F R)^{-1} \text{sen}(k_F R)$ , sendo  $R$  a distância impureza-impureza, e  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi [31],  $f(R)$  é uma função oscilatória característica (associada) da interação RKKY. É interessante citar que  $\Delta$ , o parâmetro de hibridização impureza-metal, para impurezas de elemento de transição [1], é da ordem de 0,1-0,7 eV ( $\approx 2000$ -8000K) [20], e o vetor de onda de Fermi,  $k_F$ , é da ordem de 0,34-1,03  $1/a_o$  [8] ( $a_o$  é o raio de Bohr) para metais.

Com as notações

$$\begin{aligned} \omega_k &= \omega - \varepsilon_k, \\ \omega_\alpha &= \omega - E_{\alpha\sigma}, \\ \omega_{\alpha U} &= \omega_\alpha - U, \\ \bar{\omega}_\alpha &= \omega - E_{\bar{\alpha}\sigma}, \\ \Omega_\alpha &= \omega_\alpha + i\Delta, \\ \bar{\Omega}_\alpha &= \bar{\omega}_\alpha + i\Delta, \\ v_\alpha &= \kappa_\alpha + S_{\alpha\bar{\alpha}}, \end{aligned} \quad (2.68)$$

obtêm-se o sistema de equações

$$(\omega_\alpha + i\Delta)G_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + U\Gamma_{\alpha\beta} + v_\alpha G_{\bar{\alpha}\beta} + WR_{\bar{\alpha}\beta}, \quad (2.70)$$

$$(\omega_\alpha + i\Delta - U)\Gamma_{\alpha\beta} = p_\alpha\delta_{\alpha\beta} + WQ_{\alpha\beta} + v_\alpha R_{\alpha\beta}, \quad (2.71)$$

$$(\bar{\omega}_\alpha + i\Delta - W)R_{\alpha\beta} = p_\alpha\delta_{\bar{\alpha}\beta} + UQ_{\bar{\alpha}\beta} + v_{\bar{\alpha}}\Gamma_{\alpha\beta}, \quad (2.72)$$

$$(\omega_\alpha + i\Delta - U - W)Q_{\alpha\beta} = p_{12}\delta_{\alpha\beta} + v_\alpha Q_{\bar{\alpha}\beta}, \quad (2.73)$$

essas podem ser escritas na forma matricial:

$$\begin{aligned} AG &= \hat{1} + U\Gamma + W\sigma R, \\ B\Gamma &= P + WQ + vR, \\ CR &= P\sigma + U\sigma Q + \sigma v\sigma\Gamma, \\ DQ &= p_{12}\hat{1}, \end{aligned} \quad (2.74)$$

onde as matrizes são dadas por

$$A = \begin{pmatrix} \omega - E_{1\sigma} + i\Delta & -v_1 \\ -v_2 & \omega - E_{2\sigma} + i\Delta \end{pmatrix}, \quad (2.75)$$

$$B = \begin{pmatrix} \omega - E_{1\sigma} + i\Delta - (\alpha + \beta) & 0 \\ 0 & \omega - E_{2\sigma} + i\Delta - (\alpha + \beta) \end{pmatrix}, \quad (2.76)$$

$$C = \begin{pmatrix} \omega - E_{2\sigma} + i\Delta - (\alpha - \beta) & 0 \\ 0 & \omega - E_{1\sigma} + i\Delta - (\alpha - \beta) \end{pmatrix}, \quad (2.77)$$

$$D = \begin{pmatrix} \omega - E_{1\sigma} + i\Delta - 2\alpha & -v_1 \\ -v_2 & \omega - E_{2\sigma} + i\Delta - 2\alpha \end{pmatrix}, \quad (2.78)$$

e usando, agora, a notação que relaciona as energias

$$\alpha = \frac{U + W}{2}, \quad \beta = \frac{U - W}{2}, \quad (2.79)$$

$$P = \begin{pmatrix} p_1 & 0 \\ 0 & p_2 \end{pmatrix}, \quad v = \begin{pmatrix} v_1 & 0 \\ 0 & v_2 \end{pmatrix}, \quad \sigma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.80)$$

e  $\hat{1}$  é a matriz identidade 2x2. Agora, restauram-se os índices de *spin* (implícitos nas contas anteriores). Resolvendo-se  $G$  na equação (2.74), obtém-se a função de Green das impurezas na forma matricial

$$G^\sigma(\omega) = \sum_{X=1}^4 P_X^\sigma G^\sigma(\omega, X) = G_0^\sigma(\omega - \Sigma(\omega)), \quad (2.81)$$

A última expressão à direita é a definição usual da autoenergia  $\Sigma(\omega)$ . As funções auxiliares  $G^\sigma(\omega, X)$  (funções de Green configuracionais) e os pesos  $P_X^\sigma$  são dadas, respectivamente, por

$$G^\sigma(\omega, X) = \frac{1}{G_0^\sigma(\omega)^{-1} - V_X},$$

$$P_X^\sigma = p^\sigma(x_1)p^\sigma(x_2), \quad (2.82)$$

sendo

$$G_0^\sigma(\omega)^{-1} = \begin{pmatrix} \omega - E_{1\sigma} + i\Delta & -t + i\Delta f(R) \\ -t - i\Delta f(R) & \omega - E_{2\sigma} + i\Delta \end{pmatrix}, \quad (2.83)$$

e

$$V_X = \begin{pmatrix} x_1U + x_2W & 0 \\ 0 & x_1W + x_2U \end{pmatrix}, \quad (2.84)$$

também

$$p^\sigma(x_\alpha) = (1 - x_\alpha)(1 - \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle) + x_\alpha \langle n_{\alpha-\sigma} \rangle, \quad (2.85)$$

onde  $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle$  denota a correspondente ocupação média e o índice  $X$  é dado pelo conjunto

$$X = (x_1, x_2) = \{(0, 0), (1, 0), (0, 1), (1, 1)\},$$

e cumpre-se a identidade

$$\sum_{X=1}^4 P_X^\sigma = 1.$$

Trivialmente da equação (2.81) tem-se

$$G_0^\sigma(\omega - \Sigma(\omega))^{-1} = G_0^\sigma(\omega)^{-1} - \Sigma(\omega). \quad (2.86)$$

Com a definição de média configuracional

$$\langle A \rangle_c = \sum_{X=1}^4 P_X^\sigma A(X).$$

A equação (2.86) pode ser expressa também como

$$G^\sigma(\omega) = \left\langle \frac{1}{G_0^\sigma(\omega - \Sigma(\omega))^{-1} - V_X + \Sigma(\omega)} \right\rangle_c = G_0^\sigma(\omega - \Sigma(\omega)), \quad (2.87)$$

ou seja, o resultado da equação (2.81) obtido via um esquema de desacoplamento resulta equivalente ao esquema do CPA (ou AAA, *Alloy Analogy Approximation* ou Aproximação de Campos Efetivos [10], [60]) para o caso de dois sítios [47], e representado pela equação

(2.87). Nesse esquema, as configurações consideradas são dadas pela variável  $X$  (quatro configurações estáticas ou ‘quenched’), as interações configuracionais são dadas pelos  $V_X$  e os campos efetivos são as componentes da matriz  $\Sigma(\omega)$ . Também neste caso, e como resultado da identidade (2.86), o resultado CPA também equivale à aproximação denominada Hubbard-I [47]. Assim, as equações autoconsistentes para os campos efetivos resultam ser triviais e reduzidas à autoconsistência das  $\langle n_{\alpha\sigma} \rangle$ . Os pólos das funções  $G^\sigma(\omega)$  são (tem-se  $v_1^* = v_2$ )

$$\begin{aligned}\omega_{\pm 1}^\sigma &= \frac{1}{2}(E_{1\sigma} + E_{2\sigma} \pm \sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma})^2 + 4v_1v_2}), \\ \omega_{\pm 2}^\sigma &= \frac{1}{2}(E_{1\sigma} + E_{2\sigma} + 2\alpha \pm \sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta)^2 + 4v_1v_2}), \\ \omega_{\pm 3}^\sigma &= \frac{1}{2}(E_{1\sigma} + E_{2\sigma} + 2\alpha \pm \sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} - 2\beta)^2 + 4v_1v_2}), \\ \omega_{\pm 4}^\sigma &= \frac{1}{2}(E_{1\sigma} + E_{2\sigma} + 4\alpha \pm \sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma})^2 + 4v_1v_2}),\end{aligned}\tag{2.88}$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são dados pelas equações (2.79) e  $v_\alpha$  é dado pela equação (2.69). Da equação (2.33) tem-se a substituição

$$E_{\alpha\sigma} \rightarrow E_{\alpha\sigma} + 4\gamma\langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle - \mu N_i,\tag{2.89}$$

Escolhe-se uma reparametrização simetrizada, redefinindo a origem das energias no potencial químico com a introdução do parâmetro  $\delta$ . Considerando as equações (2.88) e (2.89), tem-se

$$E_{\alpha\sigma} = \delta - \alpha - \gamma N_i + 4\gamma\langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle,\tag{2.90}$$

resultando na solução simétrica para o caso desordenado e de banda semicheia:  $\delta = 0 \iff \langle n_{\bar{\alpha}\sigma} \rangle = 1/2$ .

O número médio de ocupação da impureza é calculado pela equação (2.27), resultando em equações autoconsistentes para os números médios de ocupação, doravante denotados por  $\langle n_{\alpha,\sigma} \rangle = n_{\alpha\sigma}$ .

$$n_{\alpha\sigma} = -\frac{Im}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) G_{\alpha\alpha}^\sigma(\omega).\tag{2.91}$$

A temperatura nula a função de Fermi-Dirac é uma função degrau.

Usando-se a definição da equação (2.46) e a aproximação

$$p_{12} = \langle n_{1,-\sigma} n_{2,-\sigma} \rangle \approx \langle n_{1,-\sigma} \rangle \langle n_{2,-\sigma} \rangle = p_1 p_2,$$

ou seja, nesta aproximação, o operador número,  $n_{\alpha,-\sigma}$ , de um sítio não está correlacionado com operador número,  $n_{\bar{\alpha},-\sigma}$ , de outro sítio num mesmo estado de *spin*  $\sigma$ . Aplicando a equação (2.87) na equação (2.91), fornece as quatro equações dos números de ocupação:

$$n_{1\sigma} = \sum_X A_X P_X^\sigma, \quad (2.92)$$

$$n_{2\sigma} = \sum_X B_X P_X^\sigma, \quad (2.93)$$

onde

$$A_X = \frac{1}{2} - \frac{\eta_X^\sigma}{2} - \frac{\Theta_X^\sigma \delta_X^\sigma}{2}, \quad (2.94)$$

$$B_X = \frac{1}{2} - \frac{\eta_X^\sigma}{2} + \frac{\Theta_X^\sigma \delta_X^\sigma}{2}, \quad (2.95)$$

e  $P_X^\sigma$  é dado pelas equações (2.82),  $\Theta_X^\sigma$  é dado por

$$\Theta_X^\sigma = \frac{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma}) + 2\beta_X}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1v_2}}, \quad (2.96)$$

onde  $\Theta_4^\sigma = \Theta_1^\sigma$ , e também

$$\beta_X = \{0, \beta, -\beta, 0\}, \quad (2.97)$$

onde  $X = 1, 2, 3, 4$ . Os termos  $\eta_X^\sigma$  e  $\delta_X^\sigma$  são dados por

$$\eta_X^\sigma = \frac{1}{\pi} (tg^{-1}(\omega_{+X}^\sigma) + tg^{-1}(\omega_{-X}^\sigma)), \quad (2.98)$$

$$\delta_X^\sigma = \frac{1}{\pi} (tg^{-1}(\omega_{+X}^\sigma) - tg^{-1}(\omega_{-X}^\sigma)), \quad (2.99)$$

onde o  $\delta$  da equação (2.99) não deve ser confundido com o da equação (2.90). Das equações (2.92), (2.93), (2.94) e (2.95), obtêm-se

$$n_{2\sigma} - n_{1\sigma} = \sum_X \Theta_X^\sigma \delta_X^\sigma P_X^\sigma, \quad (2.100)$$

$$n_{2\sigma} + n_{1\sigma} = \sum_X (1 - \eta_X^\sigma) P_X^\sigma. \quad (2.101)$$

As equações (2.92), (2.93), (2.100) e (2.101) são autoconsistentes. O caso  $\delta$  nulo é solução das equações autoconsistentes com todas as ocupações iguais a  $n = \frac{1}{2}$ , denominado o caso desordenado, também os pólos resultam simétricos em torno do zero da energia, neste caso o potencial químico. Para determinar os parâmetros das impurezas  $t$ ,  $U$ ,  $W$ ,  $V$  e  $J$  foram

utilizados funções não ortogonais hidrogenóides-s do tipo Slater [50]. Inicialmente foram utilizados orbitais do tipo gaussiano [65] para calcular os parâmetros das impurezas. Nossos resultados não foram satisfatórios, sendo que, neste caso, as gaussianas subestimam o limite assintótico no limite na distância impureza-impureza  $R$  em  $R \rightarrow \infty$  e sobrestima o mesmo no limite  $R \rightarrow 0$ . Também, as funções ortonormalizadas do tipo Wannier [51] (combinações lineares de funções de Slater hidrogenóide-s)) foram construídas fornecendo resultados quantitativos muito similares ao caso de orbitais não ortogonais. As diferenças entre os parâmetros encontrados utilizando orbitais ortonormais e os não ortonormais são desprezíveis neste caso, portanto se utilizam diretamente orbitais não ortogonais simplificando a computação. Considerando as funções atômicas [50] de base não ortogonal

$$\Phi_\alpha(\vec{r}) = \left(\frac{\Gamma_S^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(-\Gamma_S|\vec{r} - \vec{R}_\alpha|), \quad (2.102)$$

onde  $\vec{R}_\alpha$  é a posição da impureza no sítio  $\alpha$ , e  $a = \frac{1}{\Gamma_S}$  é a medida da largura do orbital. Definem-se também para conseguir as equações dos parâmetros de energia:  $t$ ,  $U$ ,  $W$ ,  $V$  e  $J$ , para a representação do orbital das impurezas na forma de átomos de hidrogênio, utiliza-se as correspondentes funções não ortogonais  $\Phi_\alpha(\vec{r})$ , substituindo-se a forma explícita dos parâmetros segundo o orbital de Slater [51], equação (2.102), com  $\bar{\alpha} \neq \alpha$ , e o *overlap*  $S = \langle \Phi_1 | \Phi_2 \rangle$  é dado por

$$S(x) = \exp(-x) \left(1 + x + \frac{x^2}{3}\right), \quad S'(x) = S(-x), \quad x = \Gamma_S R, \quad (2.103)$$

onde  $R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|$ . Segundo Slater [50, 51], têm-se os parâmetros

$$t = \frac{e^2}{2a_o} \left\{ \Gamma_S^2 \exp(-x) \left(1 + x - \frac{x^2}{3}\right) - 4\Gamma_S \exp(-x)(1 + x) \right\}, \quad (2.104)$$

$$U = \frac{e^2}{2a_o} \frac{5}{4} \Gamma_S, \quad (2.105)$$

$$W = \frac{e^2}{2a_o} \left\{ \frac{2}{R} - \Gamma_S \exp(-2x) \left(\frac{2}{x} + \frac{3}{2}x + \frac{1}{3}x^2 + \frac{11}{4}\right) \right\}, \quad (2.106)$$

$$V = \frac{e^2}{2a_o} \Gamma_S \left\{ \exp(-x) \left[2x + \frac{1}{4} + \frac{5}{8x}\right] - \frac{1}{4} \exp(-3x) \left(1 + \frac{5}{2x}\right) \right\}, \quad (2.107)$$

$$J = \frac{e^2}{2a_o} \left\{ \frac{12}{5R} [S^2 C + S^2 \ln(x) - 2SS' Ei(-2x) + (S')^2 Ei(-4x)] + \Gamma_S \exp(-2x) \left[\frac{5}{4} - \frac{23}{10}x - \frac{6}{5}x^2 - \frac{2}{15}x^3\right] \right\}, \quad (2.108)$$

onde  $a_0$  o raio de Bohr,  $C = 0.57721566490153286$  é a constante de Euler e  $Ei$  é a função integral exponencial:

$$Ei(\pm x) = \pm \exp(\pm x) \int_0^1 \frac{dt}{x \pm \ln t} . \quad (2.109)$$

Para ilustrar a situação, considera-se o módulo do coeficiente não diagonal da equação (2.83)

$$\epsilon = \sqrt{(t + V)^2 + \left( \Delta \frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R} \right)^2}, \quad (2.110)$$

avaliado para o caso desordenado  $\langle n_{\alpha,\sigma} \rangle = \frac{1}{2}$ . O termo  $\epsilon$  resulta ser um parâmetro de *hopping* efetivo que incorpora ao *hopping* direto  $t$  (equação (2.104)), o *hopping* correlacionado  $V$  (equação (2.107)), e a interação indireta entre impurezas (equação (2.67)) dada pelo termo oscilatório do tipo RKKY. Estas interações são ilustradas nas figuras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.

É importante lembrar que ao considerar um só nível, para  $R$  muito pequeno estamos negligenciando algumas configurações onde é preciso considerar outros níveis em cada impureza, ou seja, os resultados para  $R$  muito pequeno podem não ser completamente confiáveis. Para uma certa distância ( $\approx 2a$ ), forma-se a molécula, então o problema seria de uma impureza com dois níveis (o qual não foi considerado neste trabalho) [68].

Agora, apresentam-se graficamente os parâmetros calculados via orbital de Slater para representar os átomos de impurezas do modelo deste trabalho. Na figura 2.1, tem-se um esquema das energias de interações neste modelo de Anderson de duas impurezas, onde os parâmetros são:  $\epsilon$  não nulo ( $\epsilon$ , o qual é dado pela equação (2.110)),  $U$  dado pela equação (2.105),  $W$  dado pela equação (2.106), e  $J$  pela equação (2.108)). Observa-se que dentre estes termos, o único termo de interação que varia com  $\Delta$  é o termo  $\epsilon$  porque  $\Delta$  está dentro da equação do mesmo.

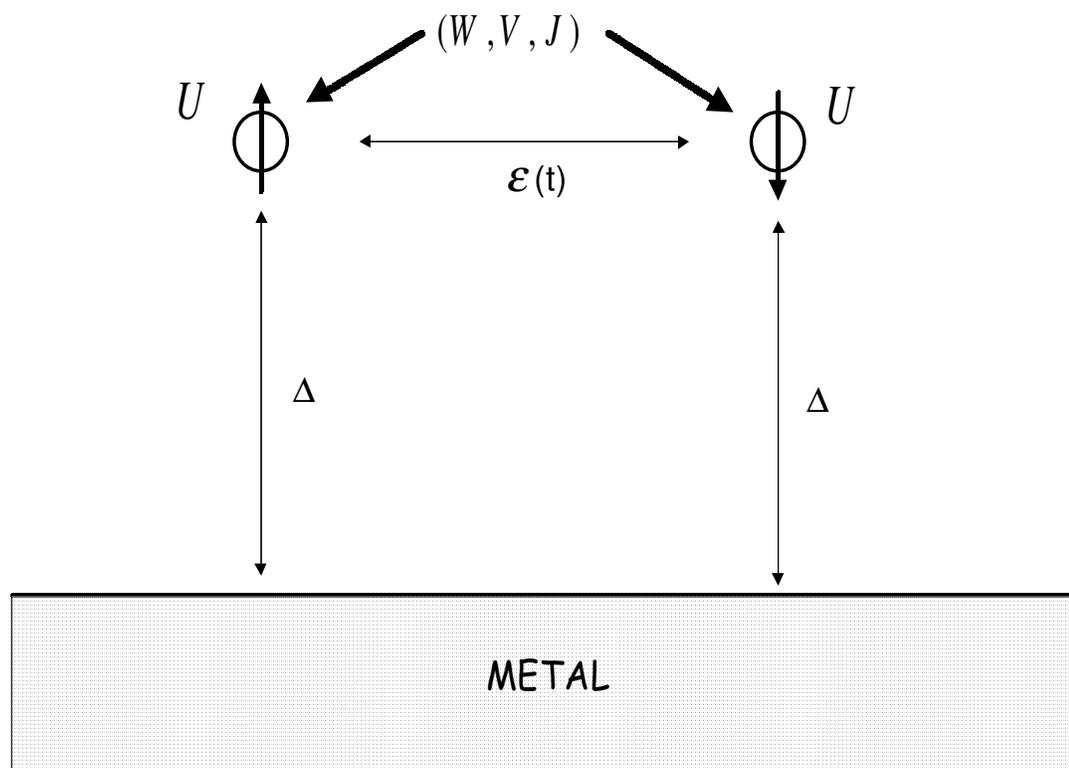


Figura 2.1: Esquema das energias de interações neste modelo de Anderson de duas impurezas.

Nas figuras 2.2, 2.3 e 2.4, são ilustrados os parâmetros de Slater para valores de  $a = a_0, 2a_0$  e  $3a_0$ , respectivamente, *versus*  $\frac{R}{2a}$  (e  $k_F = 1/a_0$   $\Delta = 1eV$ ), sendo o único termo de interação que varia com  $\Delta$  é  $\epsilon$ . Na região  $R \approx 2a$  existe o estado ligado (molécula), sendo os estados iônicos importantes. Fora desta região, tem-se o regime de Heitler-London, o qual é de interesse para este trabalho. Nessa região fica em evidência a importância do parâmetro  $W$  quando comparado com  $U$ , e também a importância de  $J$  e  $\epsilon$  quando comparados com  $W$  na região  $R \preceq 3a$ . Portanto, nessa região os efeitos físicos interessantes podem ser perdidos se os parâmetros  $W, J, V$  e o termo tipo RKKY não são incorporados.

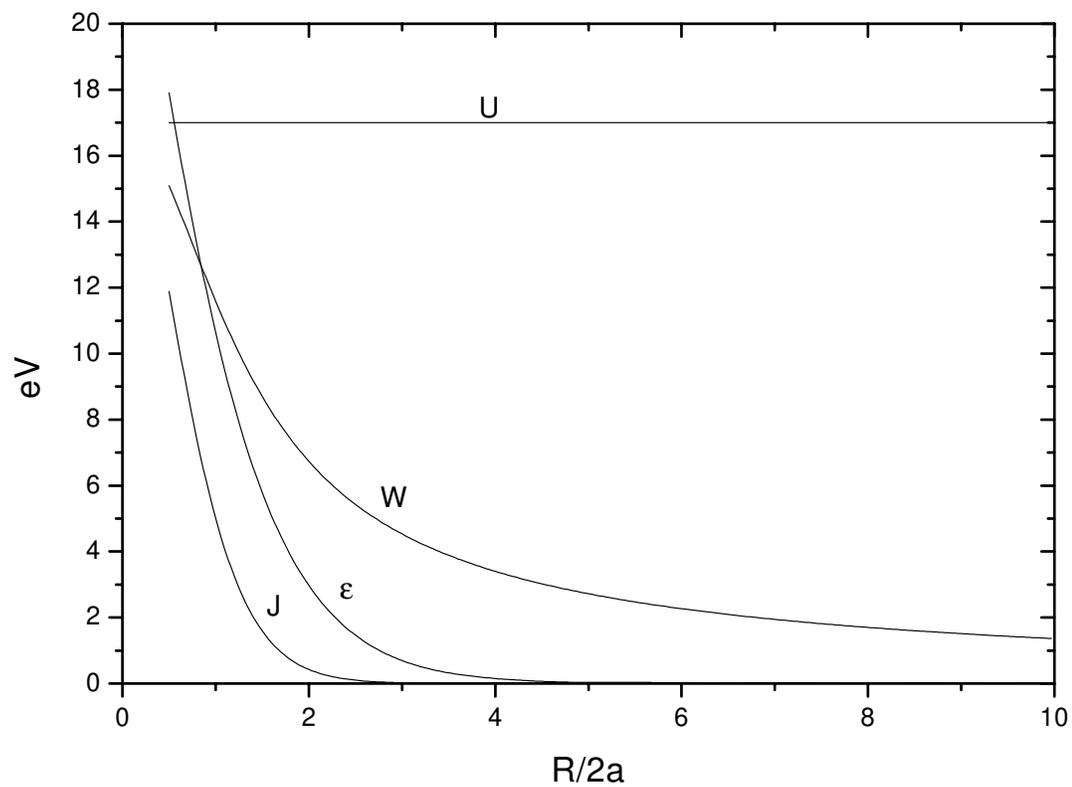


Figura 2.2: Parâmetros de Slater *versus* distância impureza-impureza para  $a = a_0$ , caso da banda semicheia,  $k_F = 1/a_0$  e  $\Delta = 1eV$ .

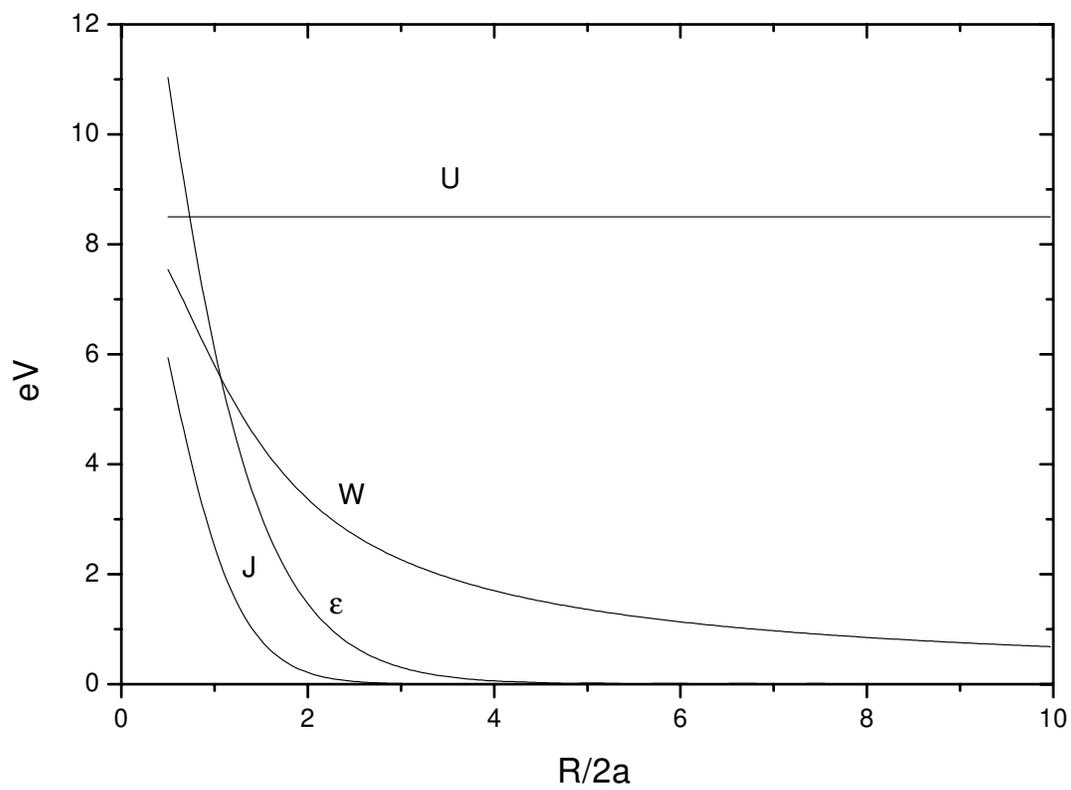


Figura 2.3: Parâmetros de Slater versus distância impureza-impureza para  $a = 2a_0$ , caso da banda semicheia,  $k_F = 1/a_0$  e  $\Delta = 1eV$ .

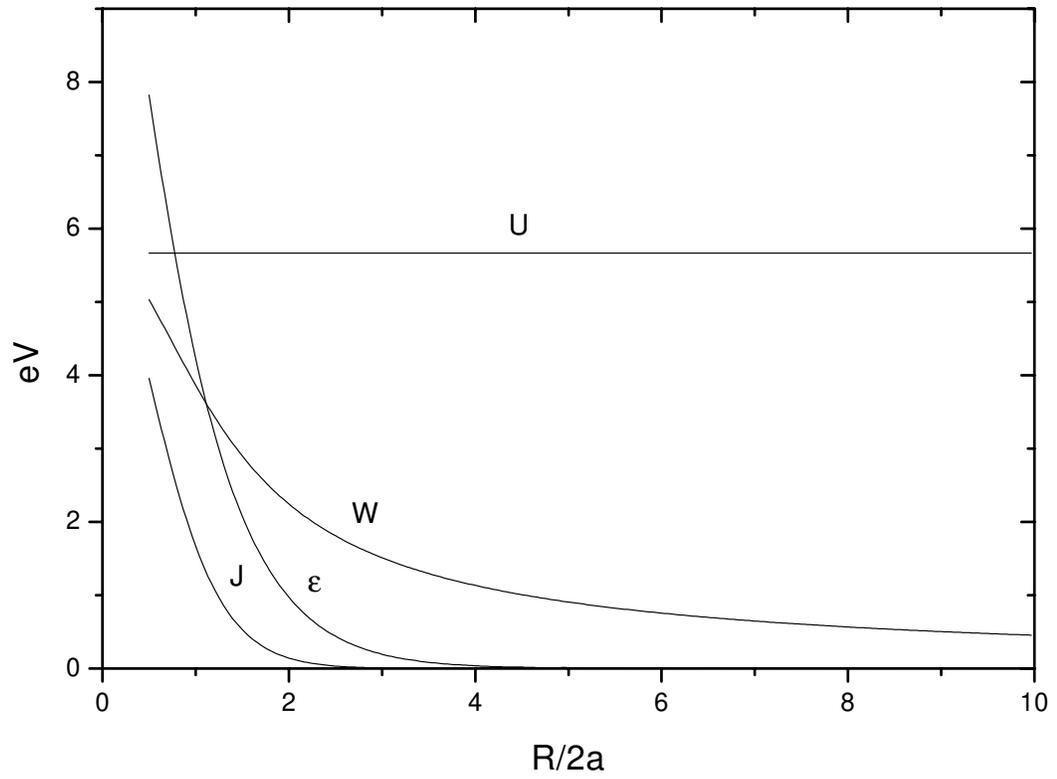


Figura 2.4: Parâmetros de Slater versus distância impureza-impureza para  $a = 3a_0$ , caso da banda semicheia,  $k_F = 1/a_0$  e  $\Delta = 1eV$ .



## Capítulo 3

# Soluções com Diversas Simetrias

Resumindo alguns dos resultados do capítulo anterior, apresentam-se as possíveis soluções para os números de ocupação das impurezas, denotado por conveniência  $n_{\alpha\sigma} = \langle n_{\alpha\sigma} \rangle$ . Definem-se o conjunto de parâmetros  $P$  como  $P = \{t, U, W, V, J, \Delta, k_F, R, a\}$  sendo os cinco primeiros funções de  $R$  e  $a$ , e os números de ocupações de impurezas como o conjunto  $n = \{n_{\alpha\sigma}\}$  com  $\alpha = 1, 2$  e  $\sigma = -1, +1$ . Para o caso da temperatura nula, os restantes parâmetros são  $N_i$  e  $\delta$

$$N_i = \sum_{i\sigma} n_{\alpha\sigma}. \quad (3.1)$$

onde  $N_i$  é o número médio total de elétrons das impurezas (*band filling*) o qual pode assumir valores no intervalo 0 e 4, e  $n_{\alpha\sigma}$  varia entre 0 e 1 e o termo  $\delta$  monitora o potencial químico. Do capítulo 2, têm-se as equações autoconsistentes (explicitando a dependência em diversos parâmetros), e para temperatura nula, tem-se

$$n_{\alpha\sigma} = -\frac{Im}{\pi} \int_{-\infty}^0 d\omega G_{\alpha\alpha}^{\sigma}(\omega; P, N_T, n, \delta), \quad (3.2)$$

Podem ser estudadas diversas simetrias do problema, a ferromagnética, a antiferromagnética e a de carga. Definindo  $m_{\alpha}$  e  $q_{\alpha}$  como

$$m_{\alpha} = n_{\alpha\uparrow} - n_{\alpha\downarrow}, \quad (3.3)$$

$$q_{\alpha} = n_{\alpha\uparrow} + n_{\alpha\downarrow}, \quad (3.4)$$

onde  $\alpha = 1, 2$  é o índice do respectivo sítio (resultam proporcionais ao momento magnético e a carga no sítio  $\alpha$ , respectivamente). Definindo também [46]

$$M = m_1 + m_2, \quad (3.5)$$

$$m = m_1 - m_2, \quad (3.6)$$

$$Q = q_1 - q_2, \quad (3.7)$$

sendo  $M$  proporcional ao momento magnético total,  $m$  proporcional ao desbalanço de momento magnético e  $Q$  proporcional ao desbalanço de carga. As grandezas adimensionais  $M$ ,  $m$  e  $Q$  podem assumir valores no intervalo entre  $-2$  e  $2$ .

Pelas equações (3.3) e (3.4), determinam-se

$$n_{\alpha\uparrow} = \frac{q_\alpha + m_\alpha}{2}, \quad n_{\alpha\downarrow} = \frac{q_\alpha - m_\alpha}{2}. \quad (3.8)$$

Das equações (3.5) e (3.6), obtêm-se

$$m_1 = \frac{M + m}{2}, \quad m_2 = \frac{M - m}{2}, \quad (3.9)$$

e substituindo a equação (3.8) na equação (3.1), encontra-se

$$N_i = q_1 + q_2. \quad (3.10)$$

Das equações (3.7) e (3.10), obtêm-se

$$q_1 = \frac{N_i + Q}{2}, \quad q_2 = \frac{N_i - Q}{2}. \quad (3.11)$$

Substituindo as equações (3.9) e (3.11) na equação (3.8), obtêm-se na forma compacta

$$\begin{aligned} n_{1\sigma} &= \frac{1}{4}(N_T + Q + \sigma(M + m)), \\ n_{2\sigma} &= \frac{1}{4}(N_T - Q + \sigma(M - m)). \end{aligned} \quad (3.12)$$

ou equivalentemente

$$n_{2\sigma} - n_{1\sigma} = -\frac{1}{2}(Q + \sigma m), \quad (3.13)$$

$$n_{2\sigma} + n_{1\sigma} = \frac{1}{2}(N_T + \sigma M), \quad (3.14)$$

Substituindo-se as equações (3.13) na equação (2.100), obtêm-se

$$-\frac{1}{2}(Q + \sigma m) = \sum_X \Theta_X^\sigma \delta_X^\sigma P_X^\sigma. \quad (3.15)$$

E aplicando as equações (3.14) na equação (2.101), obtêm-se

$$\frac{1}{2}(N_i + \sigma M) = \sum_X (1 - \eta_X^\sigma) P_X^\sigma. \quad (3.16)$$

Substituindo-se as equações (3.12) na equação (2.90), obtêm-se

$$E_{1\sigma} + E_{2\sigma} = 2(\delta - \alpha + \sigma M \gamma), \quad (3.17)$$

$$E_{1\sigma} - E_{2\sigma} = -2\gamma(Q + \sigma m). \quad (3.18)$$

As ocupações  $n = \{n_{\alpha\sigma}\}$  podem ser descritas equivalentemente pelo conjunto das simetrias  $C = \{m, M, Q, N_i\}$ , ou seja, o sistema de equações (3.2) equivale ao sistema

$$m = F_m(P, C, N_i, \delta), \quad (3.19)$$

$$M = F_M(P, C, N_i, \delta), \quad (3.20)$$

$$Q = F_Q(P, C, N_i, \delta), \quad (3.21)$$

$$N_i = F_{N_i}(P, N_i, \delta). \quad (3.22)$$

A equação (3.22) não depende de  $\{m, M, Q\}$ , ou seja, como esperado o *band filling* não depende de qualquer simetria particular. É a equação para  $N_i$  em termos de  $\delta$  e  $P$ , ou equivalentemente para  $\delta$  em termos de  $P$  e  $N_i$ .

Para encontrar a equação do número médio total de elétrons das impurezas  $N_i$ , considere-se o caso particular homogêneo, denominado desordenado (D) ( $m = M = Q = 0$ ) e encontra-se trivialmente que no caso de *band filling*  $N_i = 2$ , têm-se

$$\delta = 0, \quad n_{1\uparrow} = n_{1\downarrow} = n_{2\uparrow} = n_{2\downarrow} = \frac{1}{2}, \quad E_{\alpha\sigma} = -\alpha. \quad (3.23)$$

No caso geral, substitui-se as equações (3.17), (3.18) na equação (2.82), e obtêm-se os pólos das funções de Green.

$$\omega_{\pm 1}^{\sigma} = -\alpha + \delta \pm \epsilon; \quad \omega_{\pm 2}^{\sigma} = \omega_{\pm 3}^{\sigma} = \delta \pm \zeta; \quad \omega_{\pm 4}^{\sigma} = \alpha + \delta \pm \epsilon, \quad (3.24)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são dados pela equações (2.79), e o termo  $\zeta$  é dado por

$$\zeta = \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}. \quad (3.25)$$

Substituindo-se as equações (3.24) e (2.99) na equação (3.16), obtêm-se as probabilidades:

$$P_1^{\sigma} = 1 - \frac{N_i}{2} + \frac{N_i^2}{16}; \quad P_2^{\sigma} = P_3^{\sigma} = \frac{N_i}{4} \left(1 - \frac{N_i}{4}\right); \quad P_4^{\sigma} = \frac{N_i^2}{16}. \quad (3.26)$$

as quais são independentes de  $\sigma$ . Substituindo-se as equações (3.26) na equação (2.101), obtém-se

$$N_i = F_{N_i} = 2 \left( 1 - \sum_X P_X^\sigma \eta_X^\sigma \right), \quad (3.27)$$

esta equação (3.27) é do tipo da equação (3.22) lembrando-se que  $\sum_X P_X^\sigma = 1$  e substituindo as equações (2.98), (3.24) e (3.26) na equação (3.27), obtém-se a equação do número médio total de elétrons das impurezas

$$aN_i^2 + bN_i + c = 0, \quad (3.28)$$

onde

$$a = \frac{2(tg^{-1}(\delta + \zeta) + tg^{-1}(\delta - \zeta)) - tg^{-1}(-\alpha + \delta + \epsilon) - tg^{-1}(-\alpha + \delta - \epsilon)}{8\pi} - \frac{tg^{-1}(\alpha + \delta + \epsilon) + tg^{-1}(\alpha + \delta - \epsilon)}{8\pi}, \quad (3.29)$$

e

$$b = \frac{tg^{-1}(-\alpha + \delta + \epsilon) + tg^{-1}(-\alpha + \delta - \epsilon) - tg^{-1}(\delta + \zeta) - tg^{-1}(\delta - \zeta)}{\pi} - 1, \quad (3.30)$$

e,

$$c = 2 \left( 1 - \frac{tg^{-1}(-\alpha + \delta + \epsilon) + tg^{-1}(-\alpha + \delta - \epsilon)}{\pi} \right). \quad (3.31)$$

As diversas simetrias a serem estudadas são: a simetria do tipo antiferromagnética (SAF)  $m \neq 0, M = Q = 0$ , a simetria do tipo ferromagnética (SFM)  $M \neq 0; m = Q = 0$  e a simetria tipo carga (SQ)  $Q \neq 0$  e  $m = M = 0$ . Doravante será considerado o caso  $N_i = 2$  para o qual trivialmente  $\delta = 0$ , é denominado caso da banda semicheia. No Apêndice A são apresentadas diversas grandezas para  $N_i$  arbitrário. Com  $N_i = 2$  as diversas simetrias podem ser resolvidas da forma

$$m = F_m(P, m), \quad M = Q = 0 \quad (3.32)$$

$$M = F_M(P, M), \quad m = Q = 0 \quad (3.33)$$

$$Q = F_Q(P, Q). \quad M = m = 0 \quad (3.34)$$

Observa-se que a solução homogênea (D) é sempre uma das soluções. Seja  $y$  um elemento qualquer do conjunto  $\{m, M, Q\}$ . A equação genérica para  $y$  é

$$y = F_y(P, y). \quad (3.35)$$

Se existir uma solução  $y \neq 0$ , numa região  $R$  no espaço de parâmetros, perto da borda de  $R$ , denominada  $\delta R$ , a solução não nula é muito pequena (se existir), portando expandindo a equação (3.35) em primeira ordem, tem-se

$$y \approx F_y(P, 0) + \frac{\partial F_y}{\partial y}(P, y = 0)y \quad (3.36)$$

e lembrando que a solução homogênea é sempre solução, ou seja  $F_y(P, 0) = 0$ , na borda  $\delta R$  a condição para a existência da região  $R$  resulta ser uma equação para  $P$  determinando a equação da borda dada por

$$\frac{\partial F_y}{\partial y}(P, y = 0) \equiv 1, \quad (3.37)$$

### 3.1 Caso $m$ não nulo

No caso de simetria tipo antiferromagnética,  $m$  ( $M = Q = 0$ ), aplica-se a equação (3.15)

$$m = -2 \sum_X \Theta_X^\dagger \delta_X^\dagger P_X^\dagger. \quad (3.38)$$

Substituindo as equações (2.90) nas equações (2.88) dos pólos, e aplicando as equações (3.12), resulta nos pólos

$$\begin{aligned} \omega_{\pm 1}^\sigma &= -\alpha + \delta \pm \sqrt{(m\gamma)^2 + \epsilon^2}; & \omega_{\pm 2}^\sigma &= \delta \pm \sqrt{(\sigma m\gamma - \beta)^2 + \epsilon^2}; \\ \omega_{\pm 3}^\sigma &= \delta \pm \sqrt{(\sigma m\gamma + \beta)^2 + \epsilon^2}; & \omega_{\pm 4}^\sigma &= \alpha + \delta \pm \sqrt{(m\gamma)^2 + \epsilon^2}, \end{aligned} \quad (3.39)$$

onde  $\alpha, \beta$  são dados pelas equações (2.79), e o termo de energia  $\epsilon$  é dado por (2.110). Têm-se  $\omega_{\pm 1}^\downarrow = \omega_{\pm 1}^\uparrow, \omega_{\pm 2}^\downarrow = \omega_{\pm 3}^\uparrow, \omega_{\pm 3}^\downarrow = \omega_{\pm 2}^\uparrow, \omega_{\pm 4}^\downarrow = \omega_{\pm 4}^\uparrow$ .

Substituindo-se as equações (3.17) e (3.18) na equação (2.96):

$$\Theta_1^\sigma = \Theta_4^\sigma = -\frac{\sigma m\gamma}{\sqrt{(m\gamma)^2 + \epsilon^2}}; \Theta_2^\sigma = -\frac{\sigma m\gamma - \beta}{\sqrt{(\sigma m\gamma - \beta)^2 + \epsilon^2}}; \Theta_3^\sigma = -\frac{\sigma m\gamma + \beta}{\sqrt{(\sigma m\gamma + \beta)^2 + \epsilon^2}}, \quad (3.40)$$

e  $\Theta_1^\downarrow = \Theta_4^\downarrow = -\Theta_1^\uparrow, \Theta_2^\downarrow = -\Theta_3^\uparrow, \Theta_3^\downarrow = -\Theta_2^\uparrow$ , e se  $\delta = 0$ :  $\omega_{\pm 4}^\uparrow = -\omega_{\mp 1}^\downarrow$ , e  $\omega_{\pm 4}^\downarrow = -\omega_{\mp 1}^\uparrow$ .

E substituindo-se as equações (3.12) nas equações (2.82), obtêm-se as probabilidades:

$$\begin{aligned} P_1^\sigma &= \left(1 - \frac{N_i - \sigma m}{4}\right) \left(1 - \frac{N_i + \sigma m}{4}\right), \\ P_2^\sigma &= \frac{(N_i - \sigma m)}{4} \left(1 - \frac{N_i + \sigma m}{4}\right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_3^\sigma &= \frac{(N_i + \sigma m)}{4} \left( 1 - \frac{N_i - \sigma m}{4} \right), \\
P_4^\sigma &= \frac{(N_i - \sigma m)(N_i + \sigma m)}{4}.
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Substituindo-se as equações (2.99), (3.39), (3.40) e (3.41) na equação (3.38), obtém-se

$$m = 2 \left\{ A_{0,\delta}^{-\alpha,m} (1 - x_m^-)(1 - x_m^+) + A_{0,\delta}^{+\alpha,m} x_m^- x_m^+ + A_{-\beta,\delta}^{0,m} (1 - x_m^+) x_m^- + A_{+\beta,\delta}^{0,m} (1 - x_m^-) x_m^+ \right\}, \tag{3.42}$$

onde

$$A_{\pm\beta,\delta}^{\pm\alpha,m} = \frac{(m\gamma \pm \beta) \left( tg^{-1}(\pm\alpha + \delta + \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}) - tg^{-1}(\pm\alpha + \delta - \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}) \right)}{\pi \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}}, \tag{3.43}$$

e

$$x_m^\pm = \frac{N_i \pm m}{4}. \tag{3.44}$$

A primeira derivada parcial de  $F_m$  em  $m = 0$  é dada por

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial F_m}{\partial m} \right)_{m=0} &= -\frac{1}{8\pi} \left\{ \frac{4(N_i - 4)N_i\gamma\beta^2(1 + \zeta^2 + \delta^2)}{\zeta^2(1 + (\zeta - \delta)^2)(1 + (\zeta + \delta)^2)} + \gamma [(N_i - 4)^2 L_1 - N_i^2 L_2] \right. \\
&\quad \left. + \frac{2}{\zeta} \left[ N_i\gamma(N_i - 4) - 4\beta - \frac{(N_i - 4)N_i\gamma\beta^2}{\zeta^2} \right] L_3 \right\}, \tag{3.45}
\end{aligned}$$

onde  $\gamma$  é dado pela equação (2.35), e  $\beta$  é dado pela equação (2.79), sendo

$$\begin{aligned}
L_1 &= \frac{1}{\epsilon} \{ tg^{-1}(\alpha - \delta - \epsilon) - tg^{-1}(\alpha - \delta + \epsilon) \}, \\
L_2 &= \frac{1}{\epsilon} \{ tg^{-1}(\alpha + \delta + \epsilon) - tg^{-1}(\alpha + \delta - \epsilon) \}, \\
L_3 &= tg^{-1}(\delta + \zeta) - tg^{-1}(\delta - \zeta).
\end{aligned} \tag{3.46}$$

No caso da banda semicheia se tem

$$m = \frac{1}{8} \left\{ 2A_{0,0}^{+\alpha,m} (4 - m^2) + A_{-\beta,0}^{0,m} (2 - m)^2 + A_{+\beta,0}^{0,m} (2 + m)^2 \right\}, \tag{3.47}$$

e finalmente, obtém-se

$$\left( \frac{\partial F_m}{\partial m} \right)_{m=0} = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{2\gamma\beta^2}{\zeta^2(1 + \zeta^2)} - 2 \left( \frac{\gamma\beta^2}{\zeta^3} - \frac{\gamma + \beta}{\zeta} \right) tg^{-1}\zeta + \frac{\gamma (tg^{-1}(\alpha + \epsilon) - tg^{-1}(\alpha - \epsilon))}{\epsilon} \right\}. \tag{3.48}$$

### 3.2 Caso $M$ não nulo

Para a simetria tipo ferromagnética,  $M$  ( $m = Q = 0$ ), aplicam-se as equações (2.92) e (2.93) na equação (3.5), obtém-se a equação simetrizada

$$M = \sum_X \left( \eta_X^\downarrow P_X^\downarrow - \eta_X^\uparrow P_X^\uparrow \right). \quad (3.49)$$

Substituindo a equação (2.90) nas equações (2.88) para os pólos e aplicando as equações (3.12), resultam os pólos

$$\begin{aligned} \omega_{\pm 1}^\sigma &= \sigma M \gamma - \alpha + \delta \pm \epsilon; & \omega_{\pm 2}^\sigma &= \sigma M \gamma + \delta \pm \zeta; \\ \omega_{\pm 3}^\sigma &= \omega_{\pm 2}^\sigma; & \omega_{\pm 4}^\sigma &= \sigma M \gamma + \alpha + \delta \pm \epsilon, \end{aligned} \quad (3.50)$$

onde  $\omega_{\pm 2}^\uparrow = \omega_{\pm 3}^\uparrow$ ,  $\omega_{\pm 2}^\downarrow = \omega_{\pm 3}^\downarrow$ , e

$$\Theta_1^\sigma = \Theta_4^\sigma = 0; \quad \Theta_2^\sigma = \frac{\beta}{\zeta}; \quad \Theta_3^\sigma = -\Theta_2^\sigma, \quad (3.51)$$

e  $\Theta_1^\downarrow = \Theta_4^\downarrow = 0$ ,  $\Theta_2^\downarrow = \Theta_3^\downarrow$ ,  $\Theta_3^\downarrow = \Theta_2^\downarrow$ , se  $\delta = 0$  logo  $\omega_{\pm 4}^\downarrow = -\omega_{\mp 1}^\uparrow$ ,  $\omega_{\pm 1}^\downarrow = -\omega_{\mp 4}^\uparrow$ ,  $\omega_{\pm 2}^\downarrow = -\omega_{\mp 3}^\uparrow$ .

Substituindo-se as equações (3.12) na equação (2.82), obtêm-se as probabilidades:

$$\begin{aligned} P_1^\sigma &= \left(1 - \frac{N_i - \sigma M}{4}\right)^2, \\ P_2^\sigma &= P_3^\sigma = \frac{(N_i - \sigma M)}{4} \left(1 - \frac{N_i - \sigma M}{4}\right), \\ P_4^\sigma &= \frac{(N_i - \sigma M)^2}{16}. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Substituindo-se as equações (2.98), (3.50), (3.51), (3.52) em (3.49), obtêm-se

$$\begin{aligned} M &= B_{0,\delta}^{-\alpha,+\gamma} (1 - x_M^-)^2 + 2B_{\beta,\delta}^{0,+\gamma} x_M^- (1 - x_M^-) + B_{0,\delta}^{+\alpha,+\gamma} (x_M^-)^2 \\ &\quad - B_{0,\delta}^{-\alpha,-\gamma} (1 - x_M^+)^2 - 2B_{\beta,\delta}^{0,-\gamma} x_M^+ (1 - x_M^+) - B_{0,\delta}^{+\alpha,-\gamma} (x_M^+)^2, \end{aligned} \quad (3.53)$$

onde  $x_M^\pm$  é dado pela equação (3.44) e

$$B_{\beta,\delta}^{\pm\alpha,\pm\gamma} = \frac{tg^{-1}(\pm\alpha \pm M\gamma + \delta + \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}) + tg^{-1}(\pm\alpha \pm M\gamma + \delta - \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2})}{\pi}. \quad (3.54)$$

A primeira derivada parcial de  $F_M$  em  $M = 0$  é dada por

$$\left( \frac{\partial F_M}{\partial M} \right)_{M=0} = -\frac{1}{8\pi} \left\{ -2(N_i - 4)N_i\gamma \left( \frac{1}{1 + (\zeta - \delta)^2} + \frac{1}{1 + (\zeta + \delta)^2} \right) \right\}$$

$$\begin{aligned}
& +(N_i - 4)^2 \gamma \left( \frac{1}{1 + (\alpha - \delta - \epsilon)^2} + \frac{1}{1 + (\alpha - \delta + \epsilon)^2} \right) \\
& + N_i^2 \gamma \left( \frac{1}{1 + (\alpha + \delta - \epsilon)^2} + \frac{1}{1 + (\alpha + \delta + \epsilon)^2} \right) \\
& + 4(N_i - 2) (tg^{-1}(\delta + \zeta) + tg^{-1}(\delta - \zeta)) \\
& + 2(N_i - 4) (tg^{-1}(\alpha - \delta - \epsilon) + tg^{-1}(\alpha - \delta + \epsilon)) \\
& - 2N_i (tg^{-1}(\alpha + \delta - \epsilon) + tg^{-1}(\alpha + \delta + \epsilon)) \}. \tag{3.55}
\end{aligned}$$

No caso da banda semicheia, tem-se

$$\begin{aligned}
M = & B_{0,0}^{-\alpha,+ \gamma} \left( 1 - \frac{2-M}{4} \right)^2 + B_{\beta,0}^{0,+ \gamma} \frac{2-M}{2} \left( 1 - \frac{2-M}{4} \right) + B_{0,0}^{+\alpha,+ \gamma} \left( \frac{2-M}{4} \right)^2 \\
& - B_{0,0}^{-\alpha,- \gamma} \left( 1 - \frac{2+M}{4} \right)^2 - B_{\beta,0}^{0,- \gamma} \frac{2+M}{2} \left( 1 - \frac{2+M}{4} \right) - B_{0,0}^{+\alpha,- \gamma} \left( \frac{2+M}{4} \right)^2, \tag{3.56}
\end{aligned}$$

e finalmente, obtém-se

$$\left( \frac{\partial F_M}{\partial M} \right)_{M=0} = \frac{1}{\pi} \left\{ tg^{-1}(\alpha + \epsilon) + tg^{-1}(\alpha - \epsilon) - \gamma \left[ \frac{1}{1 + (\alpha + \epsilon)^2} + \frac{1}{1 + (\alpha - \epsilon)^2} \frac{2}{1 + \zeta^2} \right] \right\}. \tag{3.57}$$

### 3.3 Caso $Q$ não nulo

Para a simetria de carga  $Q \neq 0$  ( $m = M = 0$ ), os pólos são

$$\begin{aligned}
\omega_{\pm 1}^\sigma & = -\alpha + \delta \pm \sqrt{(Q\gamma)^2 + \epsilon^2}; & \omega_{\pm 2}^\sigma & = \delta \pm \sqrt{(Q\gamma - \beta)^2 + \epsilon^2}, \\
\omega_{\pm 3}^\sigma & = \delta \pm \sqrt{(Q\gamma + \beta)^2 + \epsilon^2}; & \omega_{\pm 4}^\sigma & = \alpha + \delta \pm \sqrt{(Q\gamma)^2 + \epsilon^2}, \tag{3.58}
\end{aligned}$$

onde os pólos independem de  $\sigma$ , e

$$\Theta_1^\sigma = \Theta_4^\sigma = -\frac{Q\gamma}{\sqrt{(Q\gamma)^2 + \epsilon^2}}; \Theta_2^\sigma = -\frac{Q\gamma - \beta}{\sqrt{(Q\gamma - \beta)^2 + \epsilon^2}}; \Theta_3^\sigma = -\frac{Q\gamma + \beta}{\sqrt{(Q\gamma + \beta)^2 + \epsilon^2}}, \tag{3.59}$$

e  $\Theta_x^\sigma = \Theta_x^{-\sigma}$ . Substituindo-se as equações (3.17) e (3.18) na equação (2.82), obtém-se as probabilidades:

$$\begin{aligned}
P_1^\sigma & = \left( 1 - \frac{N_i + Q}{4} \right) \left( 1 - \frac{N_i - Q}{4} \right), \\
P_2^\sigma & = \frac{(N_i + Q)}{4} \left( 1 - \frac{N_i - Q}{4} \right), \\
P_3^\sigma & = \frac{(N_i - Q)}{4} \left( 1 - \frac{N_i + Q}{4} \right), \\
P_4^\sigma & = \frac{(N_i - Q)(N_i + Q)}{4}, \tag{3.60}
\end{aligned}$$

as quais independem de  $\sigma$ . Substituindo-se as equações (3.58), (3.59) e (3.60) na equação (3.7), obtém-se

$$Q = 2 \left\{ A_{0,\delta}^{-\alpha,Q} (1 - x_Q^-) (1 - x_Q^+) + A_{0,\delta}^{+\alpha,Q} x_Q^- x_Q^+ + A_{-\beta,\delta}^{0,Q} (1 - x_Q^-) x_Q^+ + A_{+\beta,\delta}^{0,Q} (1 - x_Q^+) x_Q^- \right\}, \quad (3.61)$$

onde  $x_Q^\pm$  é dado pela equação (3.44) e os  $A$ 's são dados pela equação (3.43).

A primeira derivada parcial de  $F_Q$  em  $Q = 0$  é dada por

$$\left( \frac{\partial F_Q}{\partial Q} \right)_{Q=0} = -\frac{1}{8} \left\{ \frac{4(N_i - 4)N_i\gamma\beta^2(1 + \zeta^2 + \delta^2)}{\zeta^2(1 + (\zeta - \delta)^2)(1 + (\zeta + \delta)^2)} + \gamma [(N_i - 4)^2 L_1 - N_i^2 L_2] \right. \\ \left. + \frac{2}{\zeta} \left[ N_i\gamma(N_i - 4) + 4\beta - \frac{(N_i - 4)N_i\gamma\beta^2}{\zeta^2} \right] L_3 \right\}, \quad (3.62)$$

onde  $L_1, L_2$  e  $L_3$  são dados pelas equações (3.46).

No caso da banda semicheia, têm-se

$$Q = \frac{1}{8} \left\{ 2A_{0,0}^{+\alpha,Q} (4 - Q^2) + A_{-\beta,0}^{0,Q} (2 + Q)^2 + A_{+\beta,0}^{0,Q} (2 - Q)^2 \right\}, \quad (3.63)$$

e

$$\left( \frac{\partial F_Q}{\partial Q} \right)_{Q=0} = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{2\gamma\beta^2}{\zeta^2(1 + \zeta^2)} - 2 \left( \frac{\gamma\beta^2}{\zeta^3} - \frac{\gamma - \beta}{\zeta} \right) tg^{-1}\zeta + \frac{\gamma(tg^{-1}(\alpha + \epsilon) - tg^{-1}(\alpha - \epsilon))}{\epsilon} \right\}. \quad (3.64)$$

### 3.4 Caso molecular

No caso limite  $\Delta \rightarrow 0$  as impurezas desvinculam-se do hospedeiro (mantendo a condição de banda semicheia). Denomina-se caso molecular (o metal hospedeiro e as duas impurezas nesse limite são dois sistemas dinamicamente desacoplados e as duas impurezas constituem um sistema de dois átomos ou uma molécula). Nesse limite, existem soluções exatas para algumas configurações dos parâmetros. Explicitamos esse limite, a ser utilizado no capítulo de resultados. No caso de simetria tipo antiferromagnética, tem-se da equação (3.48), o resultado

$$\left( \frac{\partial F_m}{\partial m} \right)_{m=0,\delta=0} = - \left( \frac{\gamma\beta^2}{\zeta^3} - \frac{\gamma + \beta}{\zeta} \right) + \frac{\gamma}{\epsilon} S_1, \quad (3.65)$$

onde

$$S_1 = \begin{cases} 0. & : \alpha > \epsilon \\ 0.5 & : \alpha = \epsilon \\ 1.0 & : \alpha < \epsilon \end{cases}, \quad (3.66)$$

Para o caso tipo ferromagnético tem-se

$$\left(\frac{\partial F_M}{\partial M}\right)_{M=0} = \begin{cases} 1.0 & : \alpha > \epsilon \\ 0.5 & : \alpha = \epsilon \\ 0.0 & : \alpha < \epsilon \end{cases} \quad (3.67)$$

onde  $(\frac{\partial F_M}{\partial M})_{M=0, \delta=0} = 1.0$ , se  $\alpha > \epsilon$ ;  $0.5$ , se  $\alpha = \epsilon$ ; e  $0.$ , se  $\alpha < \epsilon$ . Sendo que sempre (vide as figuras 2.2, 2.3 e 2.4)  $\alpha > \epsilon$ , obtém-se ferromagnetismo marginal em todo o espaço de parâmetros.

Para o caso de simetria da carga, usando a equação (3.48), obtém-se

$$\left(\frac{\partial F_Q}{\partial Q}\right)_{Q=0} = -\left(\frac{\gamma\beta^2}{\zeta^3} - \frac{\gamma - \beta}{\zeta}\right) + \frac{\gamma}{\epsilon}S_1, \quad (3.68)$$

sendo  $S_1$  dado pela equação (3.66).

Para o caso de banda semicheia  $N_i = 2$  e a temperatura nula, não foram encontradas soluções com simetria quebradas, a única fase resulta ser a homogênea desordenada. Sendo que não existem soluções exatas, portanto não é possível tirar conclusões definitivas. Por uma parte pode ser um artifício associado as certas características do método CPA (neste caso generalizado) [59], [60] e [53]. Por outro lado, particularizando nossos resultados para o caso de uma impureza, também não se obtém um regime de simetria quebrada em acordo com resultados exatos [12]. Nota-se que na aproximação HF no caso de uma impureza [27] apresenta, em contradição com o resultado exato, um regime de simetria quebrada. Portanto, conclusões definitivas nesse assunto, poderão resultar em trabalhos futuros, estudando o caso mais geral  $N_i \neq 2$  e a temperatura não nula.

## Capítulo 4

# Densidade de Estados, Susceptibilidades, Funções de Correlação e Energia

No Capítulo 1 foi apresentada uma introdução geral ao modelo de Anderson. No Capítulo 2 foi construído o Hamiltoniano do modelo de Anderson de duas impurezas, e logo foram calculadas as equações de movimento para as diversas funções de Green. Foi discutido o método de desacoplamento utilizado, e a conexão desses resultados com o método dos campos efetivos [10], [60]. Também as funções de Slater hidrogenóide foram usadas para reparametrizar os parâmetros originais no Hamiltoniano. As diversas funções de Green permitem calcular a densidade de estados, as diversas funções de correlação e a energia de correlação. A densidade de estados (DOS) é definida [10] como

$$\begin{aligned}\rho(\omega) &= \frac{-Im}{2\pi} \sum_{\sigma} Tr G^{\sigma}(\omega) \\ &= \frac{1}{4\pi\Delta} \left\{ \frac{1}{1 + (\omega - (-\alpha - \epsilon))^2} + \frac{1}{1 + (\omega - (-\alpha + \epsilon))^2} + \frac{2}{1 + (\omega + \zeta)^2} + \frac{2}{1 + (\omega - \zeta)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{1 + (\omega - (\alpha - \epsilon))^2} + \frac{1}{1 + (\omega - (\alpha + \epsilon))^2} \right\},\end{aligned}\tag{4.1}$$

onde  $G^{\sigma}(\omega)$  é dado pela equação (2.81) e observe que a densidade de estados está definida sendo normalizada pela hibridização impureza-metal  $\Delta$  na equação (4.1). No caso particular

da DOS avaliada na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ), tem-se para o caso de banda semicheia

$$\rho(0) = \frac{1}{2\pi\Delta} \left\{ \frac{1}{1 + (\alpha - \epsilon)^2} + \frac{1}{1 + (\alpha + \epsilon)^2} + \frac{2}{1 + \zeta^2} \right\}. \quad (4.2)$$

Em referência as suscetibilidades, as diversas simetrias de spin e carga estudadas no Capítulo 3 na forma  $y = F_y(P, y)$ , sendo  $y = \{M, m, Q\}$ , fornecem subsídios para calcular a suscetibilidade associada à respectiva simetria. O momento magnético total das impurezas é dado por  $g\mu_B M$  ( $g\mu_B$  é o magneton por impureza, sendo  $\mu_B$  o magneton de Bohr e  $g$  a razão giromagnética), e o desbalanço de magnetização é dado por  $g\mu_B m$ , e a carga por impureza é  $e \times N_T/2$ , sendo  $e$  a carga de cada elétron por impureza. Considera-se campos externos pequenos e estacionários (e com  $g\mu_B$  incorporado na definição de campo magnético, e a carga  $e$  é incorporada na definição de campo elétrico). O momento total  $M$  é sondado pelo campo externo magnético uniforme  $B\hat{z}$ , e deve-se adicionar ao Hamiltoniano a contribuição de Zeeman

$$H'_M = -B \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} \sigma. \quad (4.3)$$

O desbalanço de momento magnético  $m$  é sondado pelo campo magnético alternado ( $+B\hat{z}$  numa impureza,  $-B\hat{z}$  na outra), e o termo a ser adicionado ao Hamiltoniano é

$$H'_m = -B \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} (-1)^{1+\sigma}. \quad (4.4)$$

A carga por impureza é sondada pelo campo elétrico externo uniforme  $\xi$

$$H'_q = -\xi \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma}. \quad (4.5)$$

As diversas suscetibilidades são definidas como: a suscetibilidade magnética uniforme

$$\chi_U = \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_{B=0}, \quad (4.6)$$

a suscetibilidade magnética alternada (*staggered*)

$$\chi_S = \left( \frac{\partial m}{\partial B} \right)_{B=0}, \quad (4.7)$$

e a suscetibilidade de carga [1], dada por

$$\chi_Q = \left( \frac{\partial F_{N_T}}{\partial \delta} \right)_{\delta=0}, \quad (4.8)$$

sendo  $N_T = F_{N_T}$  dado pela equação (3.27) e  $\delta$  pela equação (2.86). Esta última definição em termos de  $\delta$  é mais conveniente e resulta ser equivalente à tradicional definição em termos do campo elétrico  $\xi$  [1] Pode-se assim definir a função genérica

$$\chi_Y = \left( \frac{\partial Y}{\partial X} \right)_0, \quad (4.9)$$

sendo 0 a notação compacta para  $X = Y = 0$  e  $X = \{B, \delta\}$  e  $Y = \{M, m, N_T\}$  assim, tem-se

$$\chi_Y = \left( \frac{\partial F_Y}{\partial Y} \right)_0 \left( \frac{\partial Y}{\partial X} \right)_0 + \left( \frac{\partial F_Y}{\partial X} \right)_0 = \frac{\left( \frac{\partial F_Y}{\partial X} \right)_0}{1 - \left( \frac{\partial F_Y}{\partial Y} \right)_0} = \frac{\rho_{XY}}{1 - \rho_Y}, \quad (4.10)$$

onde os  $\rho_Y$  são denominados fatores de realce (*enhancement*), e o termo  $\rho_{XY}$  em algum caso particular pode coincidir com o dobro da função densidade de estados (DOS) avaliada na energia de Fermi. Utilizando a definição da equação (4.10), a suscetibilidade uniforme é dada por

$$\chi_U = \frac{\left( \frac{\partial F_M}{\partial B} \right)_0}{1 - \left( \frac{\partial F_M}{\partial M} \right)_0}, \quad (4.11)$$

com a condição da banda semicheia ( $N_T = 2$ ) e  $\delta = 0$ . Similarmente, usando a equação (4.10), a suscetibilidade *staggered* é dada por

$$\chi_S = \frac{\left( \frac{\partial F_m}{\partial B} \right)_0}{1 - \left( \frac{\partial F_m}{\partial m} \right)_0}. \quad (4.12)$$

A suscetibilidade de carga é definida como a derivada da carga total com respeito ao campo elétrico uniforme  $\xi$ , no limite de campo nulo. Não é utilizado o balanço de carga  $Q$  do qual uma suscetibilidade de carga *staggered* pode ser calculada, sendo não usual calcular esta grandeza. Preservando o rótulo  $Q$  para denotar carga, a suscetibilidade uniforme de carga é calculada em termos de  $\delta$ , sendo que  $\frac{\partial F_Q}{\partial \xi} = - \frac{\partial F_Q}{\partial \delta}$ . Logo, a suscetibilidade de carga é dada por

$$\chi_Q = \frac{\left( \frac{\partial F_{N_T}}{\partial \delta} \right)_0}{1 - \left( \frac{\partial F_{N_T}}{\partial N_T} \right)_0}, \quad (4.13)$$

sendo  $N_T = F_{N_T}$  dado pela equação (3.27). No caso da banda semicheia, o termo  $\rho_m$  é dado pela equação (3.48) e

$$\rho_{mB} = \left( \frac{\partial F_m}{\partial B} \right)_{N_T=2} = \frac{1}{\pi \Delta} \left\{ \frac{tg^{-1}(\alpha + \epsilon) - tg^{-1}(\alpha - \epsilon)}{\epsilon} + \frac{2\epsilon^2 tg^{-1}\zeta}{\zeta^3} + \frac{\beta^2}{\zeta^2} + \frac{2}{1 + \zeta^2} \right\}. \quad (4.14)$$

Para a suscetibilidade uniforme, equação (4.11), a equação para  $\rho_M$ , no caso da banda semicheia, é dada pela equação (3.57). O termo  $\rho_{MB} = \left(\frac{\partial F_M}{\partial B}\right)_0$ , coincide com o dobro da densidade de estados avaliada na energia de Fermi da equação (4.2) neste caso particular de banda semicheia. Os termos da equação (4.13) para a suscetibilidade de carga são calculados por  $\rho_{Q\xi}$  que coincide com o dobro do valor negativo da densidade de estados avaliada na energia de Fermi da equação (4.2) no caso da banda semicheia e

$$\rho_Q = \left(\frac{\partial F_{N_T}}{\partial N_T}\right)_{\delta=0} = - \frac{tg^{-1}(\alpha + \epsilon) + tg^{-1}(\alpha - \epsilon)}{\pi}. \quad (4.15)$$

Outra grandeza termodinâmica de fundamental importância é a energia de correlação do sistema. Inicialmente, calcula-se a contribuição para a energia das impurezas a temperatura nula, multiplicando-se pela direita a equação (2.52) por  $d_{\alpha\sigma}^+$  e a equação (2.54) por  $c_{k\sigma}^+$ , respectivamente, obtêm-se:

$$d_{\alpha\sigma}^+[d_{\alpha\sigma}, H] = E_{\alpha\sigma}d_{\alpha\sigma}^+d_{\alpha\sigma} + \delta_{\alpha}d_{\alpha\sigma}^+d_{\bar{\alpha}} + Ud_{\alpha\sigma}^+\gamma_{\alpha\alpha} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\alpha k}^* d_{\alpha\sigma}^+ c_{k\sigma} + Wd_{\alpha\sigma}^+\gamma_{\bar{\alpha}\alpha}, \quad (4.16)$$

e

$$c_{k\sigma}^+[c_{k\sigma}, H] = \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \frac{1}{\sqrt{N_S}} (V_{k\alpha} c_{k\sigma}^+ d_{\alpha\sigma} + V_{k\bar{\alpha}} c_{k\sigma}^+ d_{\bar{\alpha}\sigma}). \quad (4.17)$$

Usando as equações (2.37) e a equação (2.43), obtêm-se

$$d_{\alpha\sigma}^+\gamma_{\alpha\alpha}^{\sigma} = d_{\alpha\sigma}^+n_{\alpha,-\sigma}d_{\alpha\sigma} = d_{\alpha\sigma}^+d_{\alpha\sigma}n_{\alpha,-\sigma} = n_{\alpha\sigma}n_{\alpha,-\sigma}, \quad (4.18)$$

e

$$d_{\alpha\sigma}^+\gamma_{\bar{\alpha}\alpha}^{\sigma} = d_{\alpha\sigma}^+n_{\bar{\alpha},-\sigma}d_{\alpha\sigma} = d_{\alpha\sigma}^+d_{\alpha\sigma}n_{\bar{\alpha},-\sigma} = n_{\alpha\sigma}n_{\bar{\alpha},-\sigma}. \quad (4.19)$$

Substituindo-se as equações (4.18) e (4.19) na equação (4.16):

$$Un_{\alpha\sigma}n_{\alpha,-\sigma} + Wn_{\alpha\sigma}n_{\bar{\alpha},-\sigma} = d_{\alpha\sigma}^+[d_{\alpha\sigma}, H] - E_{\alpha\sigma}d_{\alpha\sigma}^+d_{\alpha\sigma} - \delta_{\alpha}d_{\alpha\sigma}^+d_{\bar{\alpha}} - \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\alpha k}^* d_{\alpha\sigma}^+ c_{k\sigma}, \quad (4.20)$$

e

$$\epsilon_k n_{\alpha\sigma} = c_{k\sigma}^+[c_{k\sigma}, H] - \frac{1}{\sqrt{N_S}} (V_{k\alpha} c_{k\sigma}^+ d_{\alpha\sigma} + V_{k\bar{\alpha}} c_{k\sigma}^+ d_{\bar{\alpha}\sigma}), \quad (4.21)$$

aplicando-se a propriedade da equação (2.27) no valor esperado na equação (2.26), obtêm-se

$$S[\omega G_{AB}] = S[\langle\langle[A, H] : B\rangle\rangle]. \quad (4.22)$$

Usando-se a média espectral da equação (2.27) na equação (4.20), e a propriedade da equação (4.22), obtém-se

$$S[U n_{\alpha\sigma} n_{\alpha,-\sigma} + W n_{\alpha\sigma} n_{\bar{\alpha},-\sigma}] = S[\omega G_{\alpha\alpha}^\sigma] - E_{\alpha\sigma} S[G_{\alpha\alpha}] - \delta_\alpha S[G_{\bar{\alpha}\alpha}^\sigma] - \frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_k V_{\alpha k}^* S[G_{k\alpha}^\sigma]. \quad (4.23)$$

Aplicando a média espectral da equação (2.27), e a propriedade da equação (4.22) na equação (4.18):

$$S[\varepsilon_k n_{\alpha\sigma}] = S[\omega G_{kk}^\sigma] - \frac{1}{\sqrt{N_S}} (V_{k\alpha} S[G_{\alpha k}^\sigma] + V_{k\bar{\alpha}} S[G_{\bar{\alpha} k}^\sigma]), \quad (4.24)$$

tem-se

$$\sum_\alpha \delta_\alpha G_{\bar{\alpha}\alpha}^\sigma = \delta_1 G_{21}^\sigma + \delta_2 G_{12}^\sigma = E_m G_{21}^\sigma + E_m^* G_{12}^\sigma. \quad (4.25)$$

Substituindo-se as equações (4.23), (4.24) e (4.25) no valor esperado da energia da equação (2.1), e descontando a energia total  $\langle H \rangle$  da energia da contribuição do metal hospedeiro  $\sum_{k\sigma} S[\omega G_{kk}^\sigma]$ , obtém-se a contribuição para a energia das impurezas dada por

$$E = \langle H \rangle - \sum_{k\sigma} S[\omega G_{kk}^\sigma], \quad (4.26)$$

logo

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} S[(E_{\alpha\sigma} + \omega) G_{\alpha\alpha}^\sigma] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} \delta_\alpha S[G_{\bar{\alpha}\alpha}^\sigma] + \frac{1}{2\sqrt{N_S}} \sum_{\alpha,k,\sigma} V_{\alpha k}^* S[G_{k\alpha}^\sigma]. \quad (4.27)$$

Multiplicando a equação (2.61) por  $\frac{V_{\alpha k}^*}{(\omega - \varepsilon_k)}$  pela esquerda:

$$V_{\alpha k}^* G_{k\alpha} = V_{\alpha k}^* \frac{1}{(\omega - \varepsilon_k) \sqrt{N_S}} (V_{k\bar{\alpha}} G_{\bar{\alpha}\alpha} + V_{k\alpha} G_{\alpha\alpha}), \quad (4.28)$$

ou

$$\frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_{\alpha\sigma} V_{\alpha k}^* G_{k\alpha} = \frac{1}{N_S} \sum_{\alpha\sigma} \frac{V_{\alpha k}^*}{\omega - \varepsilon_k} (V_{k\bar{\alpha}} G_{\bar{\alpha}\alpha} + V_{k\alpha} G_{\alpha\alpha}) = S_{\bar{\alpha}\alpha} G_{\bar{\alpha}\alpha} + S_{\alpha\alpha} G_{\alpha\alpha}, \quad (4.29)$$

logo

$$\frac{1}{\sqrt{N_S}} \sum_{\alpha\sigma} V_{\alpha k}^* G_{k\alpha} = S_{\bar{\alpha}\alpha} G_{\bar{\alpha}\alpha} - i\Delta G_{\alpha\alpha}, \quad (4.30)$$

onde foram utilizadas as equações (2.66) na equação (4.30). Substituindo-se as equações (2.69) e (4.30) na equação (4.27) do valor esperado de energia, obtém-se

$$E = E_1 + E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} S[(E_{\alpha\sigma} + \omega - i\Delta) G_{\alpha\alpha}^\sigma] + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\sigma} S[v_\alpha G_{\bar{\alpha}\alpha}^\sigma], \quad (4.31)$$

a qual é uma fórmula exata. Para um dado pólo  $A$ , e lembrando que os coeficientes diagonais da função de Green  $G^\sigma(\omega)$ , dados nas equações (A.1) e (A.2), são do tipo

$$\sum_X \frac{P_X^\sigma}{\omega + i - A}$$

(as energias estão normalizadas por  $\Delta$ ). Considera-se  $D$  um parâmetro auxiliar que eventualmente vai para o infinito. Integrando a última equação, para o caso de temperatura nula, obtém-se

$$\int_{-D}^0 \frac{d\omega}{\omega + i - A} = \ln \left( \frac{\sqrt{1 + A^2}}{D} \right) - i \left( \frac{\pi}{2} - tg^{-1}(A) \right). \quad (4.32)$$

Para o coeficiente  $G_{11}^\sigma$ , usando a propriedade da equação (4.32) nos coeficientes, equação (A.1), da diagonal principal da matriz da equação (2.81), obtém-se

$$\begin{aligned} S[G_{11}^\sigma] = & \sum_X \left\{ \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} \left( \ln \left( \frac{\sqrt{1 + (\omega_{-X}^\sigma)^2}}{D} \right) + \frac{\omega_{-X}^\sigma + E_{1\sigma}}{2} \left( \frac{\pi}{2} - tg^{-1}(\omega_{-X}^\sigma) \right) \right) \right. \\ & \left. + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} \left( \ln \left( \frac{\sqrt{1 + (\omega_{+X}^\sigma)^2}}{D} \right) + \frac{\omega_{+X}^\sigma + E_{1\sigma}}{2} \left( \frac{\pi}{2} - tg^{-1}(\omega_{+X}^\sigma) \right) \right) \right\} P_X^\sigma, \end{aligned} \quad (4.33)$$

e calculando  $S[G_{22}]$  também usando a propriedade da equação (4.32), utilizando-se a equação (A.2), e substituindo este resultado, juntamente com a equação (4.33) na equação (4.31) para  $E_1$ , obtém-se

$$\begin{aligned} E_1 = & \frac{1}{2\pi} \sum_{\sigma, X} \{ \ln((1 + (\omega_{-X}^\sigma)^2)(1 + (\omega_{+X}^\sigma)^2)) \\ & + \left( \omega_{-X}^\sigma + \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} E_{1\sigma} + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} E_{2\sigma} \right) \left( \frac{\pi}{2} - tg^{-1}(\omega_{-X}^\sigma) \right) \\ & + \left( \omega_{+X}^\sigma + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} E_{1\sigma} + \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} E_{2\sigma} \right) \left( \frac{\pi}{2} - tg^{-1}(\omega_{+X}^\sigma) \right) \} P_X^\sigma, \end{aligned} \quad (4.34)$$

sendo o termo constante  $\frac{1}{2\pi} \sum_{\sigma, X} \ln(D^{-4})$  absorvido na escala de energia. Para  $E_2$ , os coeficientes da função de Green  $G_{\bar{\alpha}\alpha}$  são equações do tipo  $\frac{v_{\bar{\alpha}}}{\omega + i - A} P_X^\sigma$ , dadas pelas equações (A.3) e (A.4), logo para  $T = 0$ , obtém-se

$$E_2 = \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma, X} \frac{v_1 v_2}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1 v_2}} (tg^{-1}(\omega_{-X}^\sigma) - tg^{-1}(\omega_{+X}^\sigma)) P_X^\sigma. \quad (4.35)$$

A contribuição para a energia das impurezas é dada substituindo as equações (4.34) e (4.35)

na equação (4.31), obtendo-se

$$\begin{aligned}
E(y, P) = & \frac{\Delta}{2\pi} \sum_{\sigma, X} \left\{ \ln \left( (1 + (\omega_{-X}^\sigma)^2)(1 + (\omega_{+X}^\sigma)^2) \right) \right. \\
& + \left( \omega_{-X}^\sigma + \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} E_{1\sigma} + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} E_{2\sigma} \right) \left( \frac{\pi}{2} - tg^{-1}(\omega_{-X}^\sigma) \right) \\
& + \left( \omega_{+X}^\sigma + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} E_{1\sigma} + \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} E_{2\sigma} \right) \left( \frac{\pi}{2} - tg^{-1}(\omega_{+X}^\sigma) \right) \\
& \left. + v_1 v_2 \frac{tg^{-1}(\omega_{-X}^\sigma) - tg^{-1}(\omega_{+X}^\sigma)}{\sqrt{\left(\frac{E_{1\sigma} - E_{2\sigma}}{2} + \beta_X\right)^2 + \epsilon^2}} \right\} P_X^\sigma, \tag{4.36}
\end{aligned}$$

sendo que  $y$  pode assumir  $m$  no caso tipo antiferromagnético, ou  $M$  no caso tipo ferromagnético ou  $Q$  no caso de carga. Os parâmetros do modelo são representados por  $P$ . No caso da banda semicheia foi encontrado o caso homogêneo não magnético, logo a contribuição para a energia das impurezas  $E$  a temperatura nula é dada por:

$$\begin{aligned}
\frac{2\pi E}{\Delta} = & \ln \frac{1 + (\alpha + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + \ln \frac{1 + (\alpha - \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + 2 \ln \frac{1 + \zeta^2}{1 + \epsilon^2} - \alpha (tg^{-1}(\alpha + \epsilon) + tg^{-1}(\alpha - \epsilon)) \\
& - 2\alpha\pi + 2\epsilon (2tg^{-1}\epsilon - tg^{-1}(\epsilon - \alpha) - tg^{-1}(\alpha + \epsilon)) - 2 \left( \frac{\zeta^2 + \epsilon^2}{\zeta} \right) tg^{-1}\zeta + 4\epsilon tg^{-1}\epsilon. \tag{4.37}
\end{aligned}$$

No caso  $\epsilon = W = 0$  a equação (4.39) é o dobro da energia de correlação do modelo de Anderson de uma impureza [52]. Para  $R \rightarrow \infty$  tem-se  $\epsilon = W = J = 0$ , logo

$$E(R \rightarrow \infty) = \frac{\Delta}{\pi} \left\{ 2 \ln \left( 1 + \left( \frac{U}{2} \right)^2 \right) - 2 \left( \frac{U}{2} \right) tg^{-1} \left( \frac{U}{2} \right) - \pi \frac{U}{2} \right\}. \tag{4.38}$$

Finalmente, define-se a energia de correlação  $E_c$  como sendo a contribuição da energia das impurezas descontada da energia para  $R \rightarrow \infty$ , isto é,  $E(R \rightarrow \infty)$  ( $= E(\epsilon = W = J = 0)$ ), ela é também descontada da interação próton-próton dos dois átomos de impurezas, finalmente, obtém-se

$$E_c = E - E(R \rightarrow \infty) - Z \frac{e^2}{R}, \tag{4.39}$$

lembrando que para átomos hidrogenóides  $Z=1$ .

Somando-se as propriedades termodinâmicas já determinadas, calcula-se a função de correlação. Dados os operadores de grandezas físicas  $A$  e  $B$ , define-se a correlação entre eles como

$$\Gamma = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle, \tag{4.40}$$

a qual mede a persistência de correlações entre  $A$  e  $B$ . Na ausência de correlações tem-se  $\langle AB \rangle = \langle A \rangle \langle B \rangle$ , o qual é o resultado Hartree-Fock ( $\Gamma = 0$ ).

A função de correlação de *spin*,  $\Gamma_{\alpha\beta}$  é dada por

$$\begin{aligned}\Gamma_{\alpha\beta} &= S \left[ \langle \langle n_{\alpha,-\sigma} d_{\beta,\sigma} : d_{\beta,\sigma}^+ \rangle \rangle \right] - \langle n_{\alpha,-\sigma} \rangle \langle n_{\beta,\sigma} \rangle \\ &= \langle n_{\beta,\sigma} n_{\alpha,-\sigma} \rangle - \frac{N_T^2}{16},\end{aligned}\quad (4.41)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  denotam sítios. O termo  $\langle n_{\beta,\sigma} n_{\alpha,-\sigma} \rangle$  é o valor esperado da equação matricial (2.49) da correlação intrasítio,  $\alpha=\beta$ , cujos coeficientes são das equações (A.9) e (A.10), e para a correlação intersítio,  $\alpha \neq \beta$ , é dado por  $R_{\alpha\beta}^\sigma$  da equação matricial (2.50) cujos coeficientes são das equações (A.5) e (A.6). Calculando-se a média espectral para a função correlação intrasítio, obtém-se

$$\begin{aligned}\Gamma_{11} &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \left( (1 - \Theta_2^\uparrow) \cotg^{-1}(\omega_{-2}^\uparrow) + (1 + \Theta_2^\uparrow) \cotg^{-1}(\omega_{+2}^\uparrow) \right) P_2^\uparrow \right. \\ &\quad \left. + \left( \cotg^{-1}(\omega_{-4}^\uparrow) + \cotg^{-1}(\omega_{+4}^\uparrow) \right) P_4^\uparrow \right\} - \frac{N_T^2}{16},\end{aligned}\quad (4.42)$$

e função de correlação intersítio

$$\begin{aligned}\Gamma_{12} &= \frac{1}{2\pi} \left\{ \left( (1 + \Theta_2^\uparrow) \cotg^{-1}(\omega_{-2}^\uparrow) + (1 - \Theta_2^\uparrow) \cotg^{-1}(\omega_{+2}^\uparrow) \right) P_2^\uparrow \right. \\ &\quad \left. + \left( \cotg^{-1}(\omega_{-4}^\uparrow) + \cotg^{-1}(\omega_{+4}^\uparrow) \right) P_4^\uparrow \right\} - \frac{N_T^2}{16},\end{aligned}\quad (4.43)$$

onde  $\Gamma_{22} = \Gamma_{11}$  e  $\Gamma_{21} = \Gamma_{12}$  devido a simetria entre os dois sítios de impureza deste modelo, e foi usado a forma compacta  $\cotg^{-1}x = \frac{\pi}{2} - \text{tg}^{-1}x$ . As correlações intrasítio no caso da banda semi cheia é dada por

$$\Gamma_{11} = -\frac{1}{8\pi} \left\{ 2\frac{\beta}{\zeta} \text{tg}^{-1}(\zeta) + \text{tg}^{-1}(\alpha + \epsilon) + \text{tg}^{-1}(\alpha - \epsilon) \right\},\quad (4.44)$$

e a correlação intersítio:

$$\Gamma_{12} = \frac{1}{8\pi} \left\{ 2\frac{\beta}{\zeta} \text{tg}^{-1}(\zeta) - \text{tg}^{-1}(\alpha + \epsilon) - \text{tg}^{-1}(\alpha - \epsilon) \right\},\quad (4.45)$$

para  $\Delta \rightarrow \infty$  ou  $a \rightarrow \infty$ , obtém-se o regime de Hartree-Fock:  $\Gamma_{12} \rightarrow \Gamma_{11} \rightarrow 0$ . As equações das grandezas termodinâmicas calculadas aqui são formais, e os resultados numéricos delas serão apresentados no capítulo a seguir, complementando este trabalho.

## Capítulo 5

# Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados do modelo de Anderson de duas impurezas, relevante para um estudo embrionário de rede periódica de Anderson, considerando a concorrência entre as diversas interações. Essas interações são: (a) as energias intrasítio das impurezas  $E_{\alpha\sigma}$ ; (b) a transferência (*hopping*) eletrônica interimpureza  $t$ ; (c) a repulsão coulombiana intrasítio  $U$ ; (d) a repulsão coulombiana intersítio  $W$ ; (e) a transferência eletrônica interimpureza correlacionada (*correlated hopping*)  $V$ ; (f) o termo de *exchange* (troca) interimpureza  $J$  e (g) a hibridização impureza-metal  $V_{k\alpha}$ .

Os termos  $W$ ,  $V$  e  $J$  são, em geral, desconsiderados na literatura, ou quando considerados alguns deles, esses são varridos independentemente uns dos outros. Considerar todos os parâmetros como independentes, além de gerar zonas não físicas no espaço dos parâmetros, esse espaço possui um número muito grande de dimensões, inviabilizando assim conclusões e interpretações físicas. Neste trabalho, uma das nossas contribuições é reparametrizar todas as interações a um conjunto pequeno (gerenciável) de parâmetros independentes.

Todos os parâmetros foram escritos como integrais que envolveram os orbitais atômicos das impurezas. No caso considerado, um nível eletrônico não degenerado por impureza, utiliza-se orbitais de Slater hidrogenóides tipo  $s$ . Como resultado desta reparametrização, os diversos termos de interação são reduzidos a um conjunto menor de dois parâmetros independentes: a distância  $R$  impureza-impureza e a largura do orbital  $a$  (todos os gráficos variam com a razão da distância impureza-impureza e o dobro da largura dos orbitais). Os outros parâmetros independentes são a hibridização impureza-metal  $\Delta$ , o vetor de onda de

Fermi  $k_F$  do metal, o número médio total de ocupação das impurezas à temperatura nula.

Apresentaremos os resultados qualitativos calculados analiticamente das grandezas espectrais (DOS) e termodinâmicas (susceptibilidades uniforme, *staggered* e de carga, correlações intra e intersítios de impureza) deste Modelo de Anderson de duas impurezas. As equações destas grandezas foram deduzidas no Capítulo 4, para o caso da banda semicheia  $N_T = 2$  ( $\delta = 0$ ) à temperatura nula.

Com a análise dos máximos dos gráficos de susceptibilidades uniforme, *staggered* e de carga *versus* a razão da distância impureza-impureza com o dobro da largura do orbital da impureza  $\frac{R}{2a}$ , avaliaremos a tendência dos comportamentos ferromagnético, antiferromagnético e de carga. Lembrando-se que foi considerado duas impurezas (ou seja, para sistema finito) e os estados ferromagnético e antiferromagnético são definidos para sistemas infinitos. Esses comportamentos ferromagnético e antiferromagnético são referentes a estados tripleto e singleto associados, respectivamente.

As correlações inter e intrasítio tendem a se anularem para  $\Delta \rightarrow \infty$  ou  $a \rightarrow \infty$ , tendendo para o regime de Hartree-Fock (é o limite de hibridização impureza-metal ou largura do orbital tendendo para o infinito, ou os parâmetros de Coulomb ( $U$  e/ou  $W$ ) tenderem para zero, ou a taxa Coulomb/hibridização impureza-metal muito pequena) (vide final do Capítulo 4). As funções de correlação foram normalizadas no valor de Hartree-Fock, ou seja, no limite Hartree-Fock, logo as correlações inter e intrasítio, assim definidas, se anulam neste limite.

É interessante citar que para um sistema consistindo de dois átomos de hidrogênio [2], existem seis estados bases formados com quatro configurações neutras (contendo um elétron em cada sítio) e duas configurações ionizadas, também conhecido como estado iônico (contém dois elétrons num sítio e nenhum no outro sítio). No caso das configurações neutras tem-se: (a) dois elétrons com *spins up*, um em cada átomo; (b) um elétron com *spin up* num átomo e um outro elétron com *spin down* no outro átomo; (c) um elétron com *spin down* num átomo e um outro elétron com *spin up* no outro átomo e (d) dois elétrons com *spins down*, um em cada átomo. No caso das duas configurações ionizadas tem-se: (e) um elétron com *spin down* e um elétron com *spin up* num átomo ( $H^-$ ), e nenhum elétron no outro átomo ( $H^+$ ), e (f) nenhum elétron num átomo ( $H^+$ ) e um *spin up* e um *spin down* no outro átomo ( $H^-$ ).

Apresentam-se, a seguir, os gráficos da densidade de estados (função da energia das quase partículas), normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$ , calculada pela

equação (4.1). Alguns gráficos da densidade de estados variam com a energia  $\omega$ , em outros gráficos a densidade de estados é avaliada na energia de Fermi.

A figura 5.1 mostra a densidade de estados normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$  característica para várias larguras de orbitais, e observa-se quanto maior a largura do orbital, maior a densidade de estados e os picos tendem a se concentrarem na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ), diminuindo a tendência de formação de momentos magnéticos localizados.

Tem-se na figura 5.2, a densidade de estados não normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$  característica para vários parâmetros de hibridização impureza-metal. Observa-se quanto maior o parâmetro de hibridização, maior a densidade de estados e os picos tendem a se concentrarem na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ), também diminuindo a tendência de formação de momentos magnéticos localizados. Os valores de  $U$ ,  $W$ ,  $J$ ,  $\varepsilon$ ,  $\Delta$ , são respectivamente: ( $U = 5,67$ ,  $W = 2,25$ ,  $J = 0,14$ ,  $\varepsilon = 0,97$ ,  $\Delta = 0,2$ ), ( $U = 5,67$ ,  $W = 2,25$ ,  $J = 0,14$ ,  $\varepsilon = 0,97$ ,  $\Delta = 0,5$ ), ( $U = 5,67$ ,  $W = 2,25$ ,  $J = 0,14$ ,  $\varepsilon = 0,98$ ,  $\Delta = 1,0$ ) e ( $U = 5,67$ ,  $W = 2,25$ ,  $J = 0,14$ ,  $\varepsilon = 1,08$ ,  $\Delta = 10,0$ ) em unidade  $eV$ . O termo de interação  $\varepsilon$  é o único que varia com o parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$ , fornecendo os valores dos termos de interação de  $U$ ,  $W$ ,  $J$  e  $\varepsilon$  para conferir em  $\frac{R}{2a} = 2$  com  $a = 3a_o$  da figura 2.3. Isto acontece devido a equação (2.110) de  $\varepsilon$  conter  $\Delta$  dentro dela multiplicando por  $\frac{\text{sen}(k_F R)}{k_F R}$ . Fisicamente significa que (neste caso particular de valor de  $k_F = 1/a_o$ ) quanto maior o parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$ , mais aumenta o efeito RKKY, isto depende do valor do vetor de onda de Fermi  $k_F$ .

É apresentado na figura 5.3, a densidade de estados normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$  característica para várias distâncias impureza-impureza  $R$ . Quanto maior  $R$ , maior a densidade de estados e os picos se concentram na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ).

Comparando-se as figuras 5.1, 5.2 e 5.3, observa-se quanto a largura do orbital, parâmetro de hibridização impureza-metal e a distância impureza-impureza são maiores, a densidade de estados tende a se concentrar na energia de Fermi, impossibilitando o aparecimento de momentos magnéticos localizados. Sendo quatro configurações e dois estados de spin tem-se  $4 \times 2 = 8$  estados, mas aparecem seis picos apenas devido à degenerescência ( $\omega_{\pm 2}^{\sigma} = \omega_{\pm 3}^{\sigma}$ ) (vide equações (3.39), (3.50) e (3.58)) para o caso da banda semicheia.

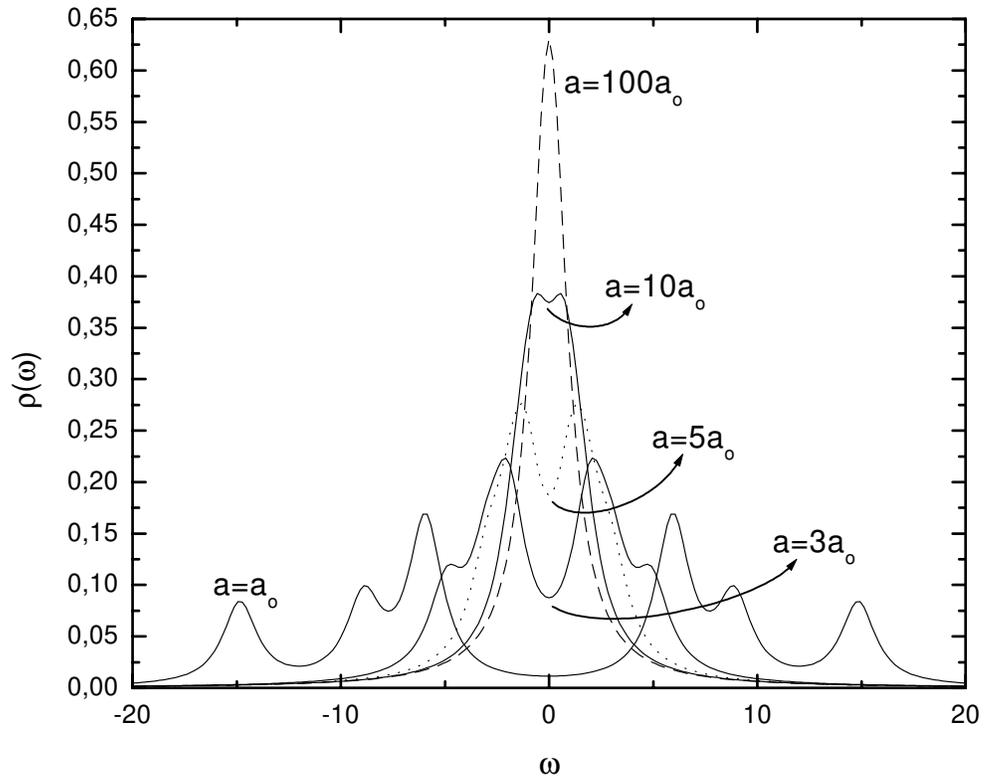


Figura 5.1: Densidade de estados, normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$ , para várias larguras de orbitais. Com  $R = 4a$ ,  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

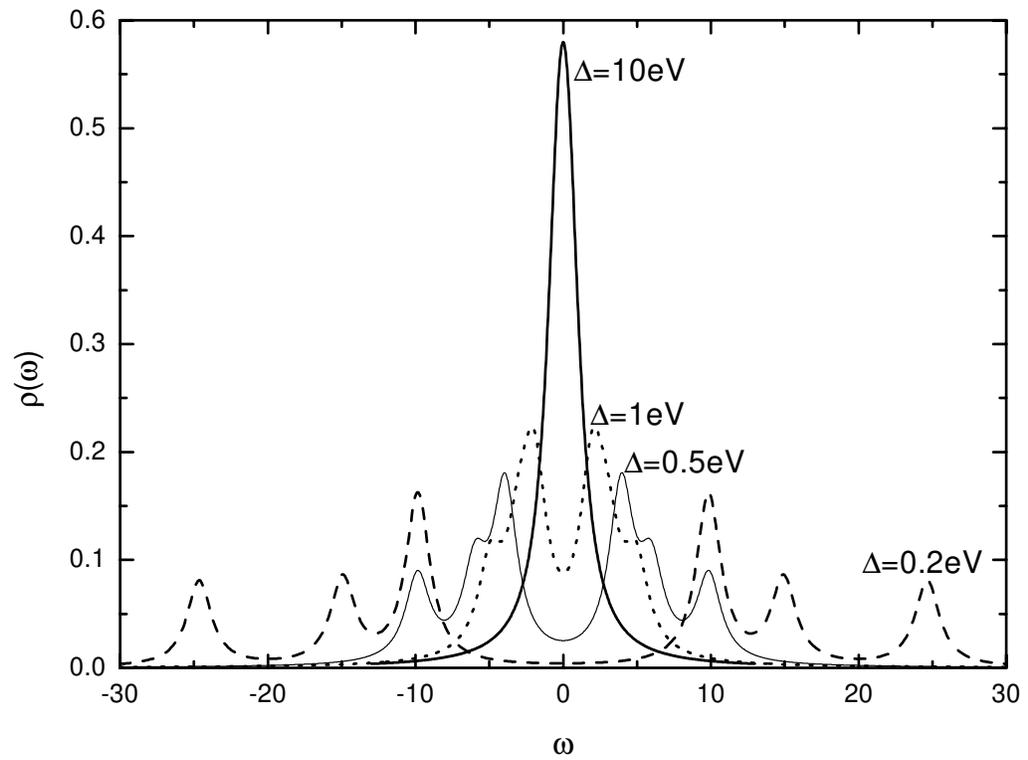


Figura 5.2: Densidade de estados, não normalizada por  $\Delta$ , para vários parâmetros de hibridização impureza-metal.  $R = 12a_o$ ,  $a = 3a_o$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_o$ . Para os diversos valores dos parâmetros vide página 55 deste texto.

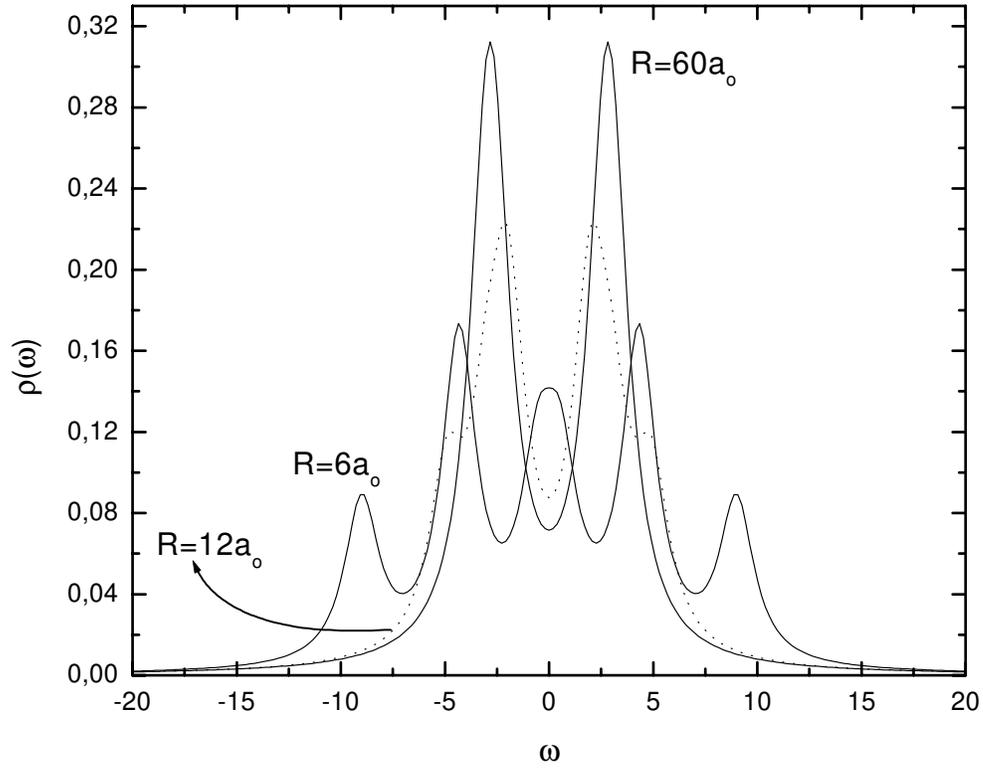


Figura 5.3: Densidade de estados, normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal  $\Delta$ , para várias distâncias impureza-impureza  $R$ . Com  $\Delta = 1eV$ ,  $a = 3a_0$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

Antes de apresentar qualquer gráfico, onde, tem-se  $\frac{R}{2a}$  como variável, deve ser esclarecido para valores de  $\frac{R}{2a} < 1$ , forma-se a molécula de Hidrogênio e logo para valores menores se forma o átomo de Hélio, e para considerar esse último caso, outros termos devem ser incluídos no Hamiltoniano (forças nucleares, etc.). Para o nosso interesse simplesmente não analisaremos essa região.

Tem-se na figura 5.4, a razão entre a densidade de estados de duas impurezas e a densidade de estados para distância impureza-impureza infinita (a qual equivale ao dobro da densidade de estados para o caso de uma impureza) ambas as densidade de estados avaliadas na energia de Fermi para diferentes valores de hibridização impureza-metal. Esta razão aumenta fortemente com a hibridização impureza-metal em  $\frac{R}{2a} \approx 1$ , e para os picos menores em  $\frac{R}{2a} \approx 2$ .

A figura 5.5 mostra a razão de densidade de estados na energia de Fermi (escala log) *versus* a distância impureza-impureza, para várias larguras de orbitais. A densidade de estados  $\rho_0$  é calculada na energia de Fermi e na distância impureza-impureza infinita, a qual é o dobro da densidade de estados para o caso de uma impureza, obtendo máximos em  $\frac{R}{2a} \approx 1$  e  $\frac{R}{2a} \approx 2$ .

A densidade de estados DOS no nível de Fermi é proporcional à massa efetiva da quase partícula, ou seja, a razão da DOS é uma medida do aumento da massa efetiva devido à interação entre impurezas e sendo nosso modelo um precursor da rede de Anderson, nossos resultados (figuras 5.4 e 5.5) mostram que nosso modelo é um precursor do regime de férmions pesados.

Agora apresentaremos as suscetibilidades *versus*  $\frac{R}{2a}$ . As suscetibilidades são respostas do sistema a estímulos de campo magnético (suscetibilidade *staggered* ou uniforme) ou campo elétrico (suscetibilidade de carga). A suscetibilidade uniforme é proporcional a DOS, logo a suscetibilidade uniforme também é função da largura do orbital e hibridização impureza-metal (figuras 5.4 e 5.5), o quais influenciarão no comportamento de região de suscetibilidade uniforme, como por exemplo, a suscetibilidade uniforme tender a ser constante para largura do orbital e/ou hibridização impureza-metal grandes.

A suscetibilidade uniforme  $\chi_U$ , que é dada pela equação (4.11), sendo o termo  $(\frac{\partial F_M}{\partial B})_{M=B=\delta=0}$  fornecido pela equação (4.2) (o qual coincide com o dobro da densidade de estados avaliada na energia de Fermi neste caso particular de banda semicheia.), e o termo  $(\frac{\partial F_M}{\partial M})_{M=\delta=0}$  é dado pelo dobro da equação (3.57).

Na figura 5.6, tem-se a suscetibilidade uniforme, para diferentes valores de hibridização impureza-metal. Verifica-se quanto maior a hibridização impureza-metal, menor a suscetibilidade uniforme. Os picos em  $\frac{R}{2a} \approx 1$  para  $0,1eV < \Delta < 1eV$  indicam flutuações de spin paralelos das impurezas na formação de estado iônico (definido no início deste capítulo), onde as duas impurezas para  $\frac{R}{2a} = 1$  passam a se comportar como uma molécula de  $H_2$ , com dois elétrons no mesmo sítio e nenhum no outro. A suscetibilidade uniforme também tem máximo em  $\frac{R}{2a} \approx 2,5$ . A suscetibilidade uniforme tende a ficar constante para  $\frac{R}{2a} > 3,5$ .

A suscetibilidade uniforme é apresentada na figura 5.7, para diferentes larguras de orbitais. Para  $a < 30a_o$ , observa-se quanto maior a largura do orbital, maior a suscetibilidade uniforme, porque os elétrons estão menos ligados ao núcleo da impureza. Para  $a > 30a_o$  quando maior a largura do orbital, menor a suscetibilidade uniforme, devido ao alto valor utilizado da hibridização impureza-metal ( $\Delta = 1eV$ ). Os picos que ocorrem em  $\frac{R}{2a} \approx 1$  existem devido à tendência de formação do estado tripleto (tendência tipo ferromagnética, conforme explicado no início deste capítulo) característico de um átomo de Hélio excitado (devido ao fato das duas impurezas estarem interagindo com o metal) se formando nesta situação particular, e também existe a flutuação de carga por causa dos elétrons tenderem a se localizar em apenas um sítio devido ao fato de serem suscetíveis à polarização de carga, ainda no estado tripleto. Os valores máximos estão em  $\frac{R}{2a} \approx 1$  para  $a < 5a_o$ . A suscetibilidade uniforme tem o máximo em  $\frac{R}{2a} \approx 2,5$  característica de dois átomos de hidrogênio separados (tendência tipo antiferromagnético), e para  $\frac{R}{2a} > 3$  a suscetibilidade uniforme tende a se tornar constante.

Comparando-se a figura 5.4 com figura 5.6, e também comparando a figura 5.5 com figura 5.7, observa-se que os máximos se mantêm para  $\frac{R}{2a} \approx 1$  e  $\frac{R}{2a} \approx 2,5$  e também a região constante para  $\frac{R}{2a} > 3,5$ , por causa do fato da suscetibilidade uniforme ser diretamente proporcional à densidade de estados avaliada na energia de Fermi (equação (4.11)).

Na figura 5.8, tem-se a razão suscetibilidade uniforme de duas impurezas para duas impurezas por suscetibilidade uniforme de uma impureza isoladas, para diferentes larguras de orbitais; esse é um dos testes de controle da computação do modelo deste trabalho para  $R \gg 2a$  porque existe a compensação de *spin* parcial em cada sítio de impureza isolada (efeito tipo Kondo) e as duas impurezas se comportam como impurezas isoladas no metal,  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_o$ .

A figura 5.9 ilustra a suscetibilidade uniforme para diferentes valores de *hopping* efetivo,

ou seja, a equação (2.110) com e sem o termo oscilatório RKKY para um dado valor altíssimo e extrapolado de hibridização impureza-metal,  $\Delta = 10eV$ . Este valor alto escolhido de hibridização impureza-metal visa mostrar o efeito oscilatório, quase ausente quando parâmetros físicos tradicionalmente comuns são usados. Isto leva a aparecer oscilações devido ao termo oscilatório (equação (2.67)) possibilitando os elétrons saltarem (*hopping*) entre os sítios de impureza via metal. Similarmente este efeito ocorre para todas as outras grandezas físicas analisadas neste trabalho, para este mesmo valor extrapolado de hibridização impureza-metal. Com o aumento da razão  $\frac{R}{2a}$ , o comportamento oscilatório RKKY diminui, e aumenta o efeito Kondo como esperado. O alto valor do parâmetro de hibridização impureza-metal aumenta o comportamento oscilatório RKKY e aumenta também o efeito Kondo, porque aumenta a interação dos elétrons do metal com os elétrons da impureza. O efeito Kondo aparece para grandes valores de  $\frac{R}{2a}$  (aqui  $\frac{R}{2a} > 3$ ), porque as impurezas começam a se comportar como impurezas isoladas, e seus respectivos momentos magnéticos são blindados pelos momentos magnéticos dos elétrons do metal hospedeiro. Grandes valores de  $\frac{R}{2a}$  suprimem a interação RKKY.

A figura 5.10 apresenta a suscetibilidade uniforme para diferentes larguras de orbitais. A mesma aumenta sempre com o crescimento das larguras dos orbitais. Isto ocorre devido à hibridização impureza-metal ( $\Delta = 0,01 eV$ ) ser muito menor do caso da figura 5.7 ( $\Delta = 1 eV$ ). O valor alto da hibridização impureza-metal suprime a suscetibilidade uniforme. O máximo dessa suscetibilidade uniforme em  $\frac{R}{2a} = 2,3$  se mantém, e para  $\frac{R}{2a} > 3,5$  a suscetibilidade uniforme tende a ficar constante para todas as larguras de orbitais.

Comparando a figura 5.7 com a figura 5.10, obtêm-se que os máximos das suscetibilidades uniformes de ambos, até  $a = 5a_o$ , praticamente são iguais em  $\frac{R}{2a} \approx 1$  e  $\frac{R}{2a} = 2,3$ . Na figura 5.7, observa-se a diminuição para  $a > 50a_o$ . Esta diminuição não ocorre na figura 5.10 devido à hibridização impureza-metal ser muito pequena.

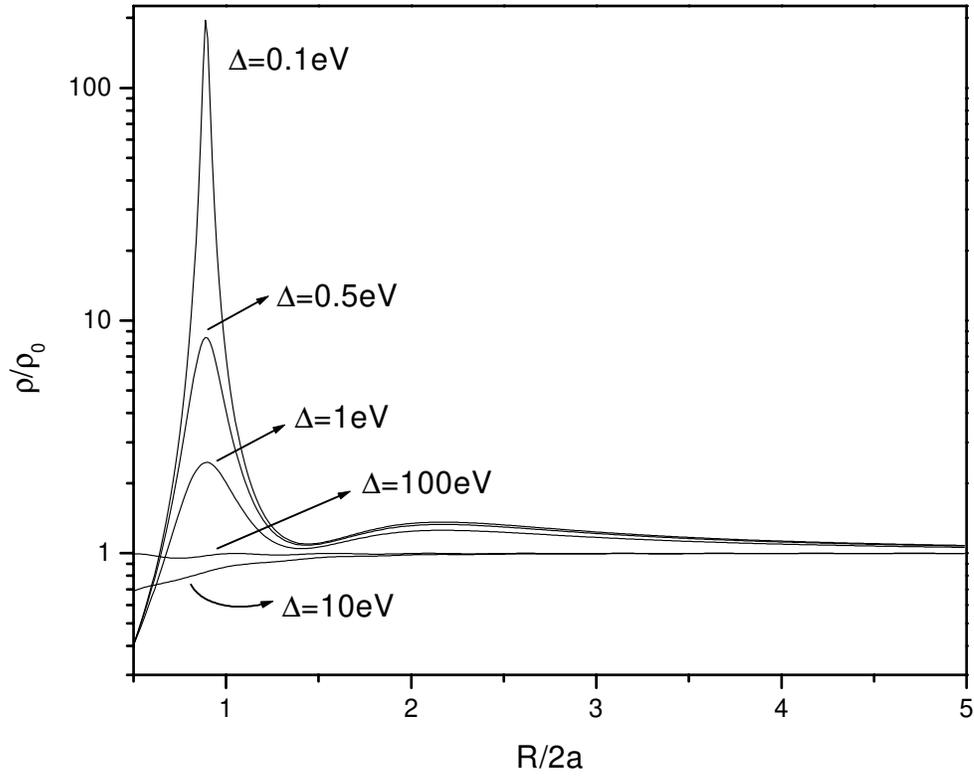


Figura 5.4: Densidade de estados normalizada por  $\rho_0 = \rho(R \rightarrow \infty)$  para diferentes valores de hibridização impureza-metal. As densidades de estados  $\rho$  e  $\rho_0$  são calculadas na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ). Caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_o$ . Para  $\Delta \rightarrow \infty$ , tem-se que  $\rho = \rho_0$ .

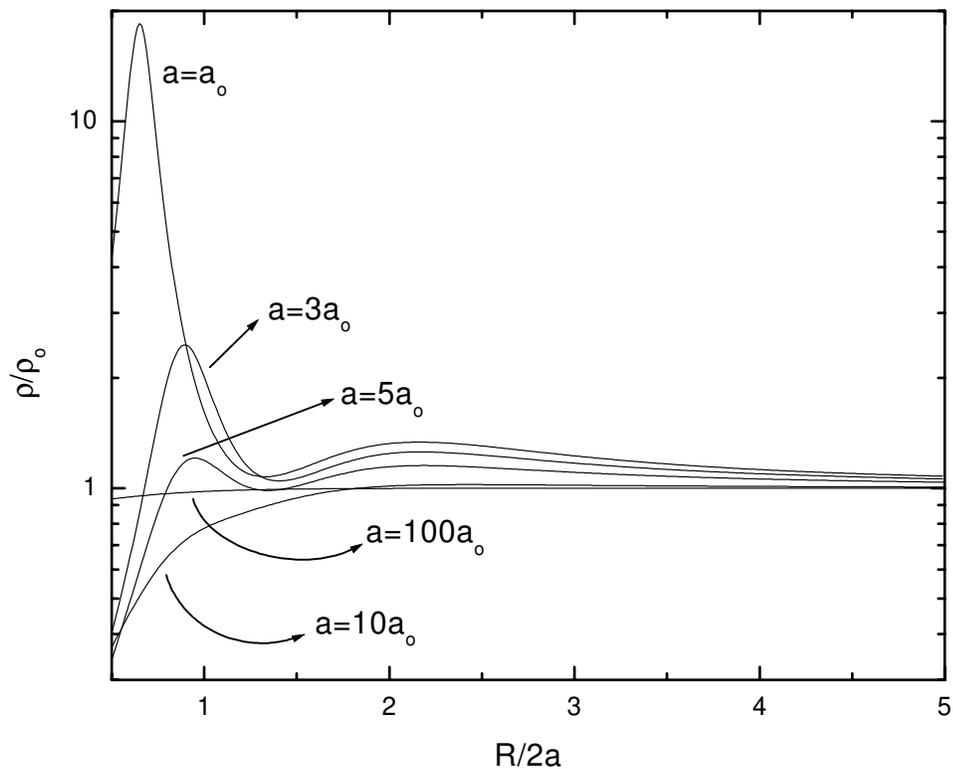


Figura 5.5: Densidade de estados, normalizada por  $\rho_0 = \rho(R \rightarrow \infty)$ , na energia de Fermi (escala log) versus distância impureza-impureza para várias larguras de orbitais. As densidades de estados  $\rho$  e  $\rho_0$  são calculadas na energia de Fermi ( $\omega = 0$ ). Para  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

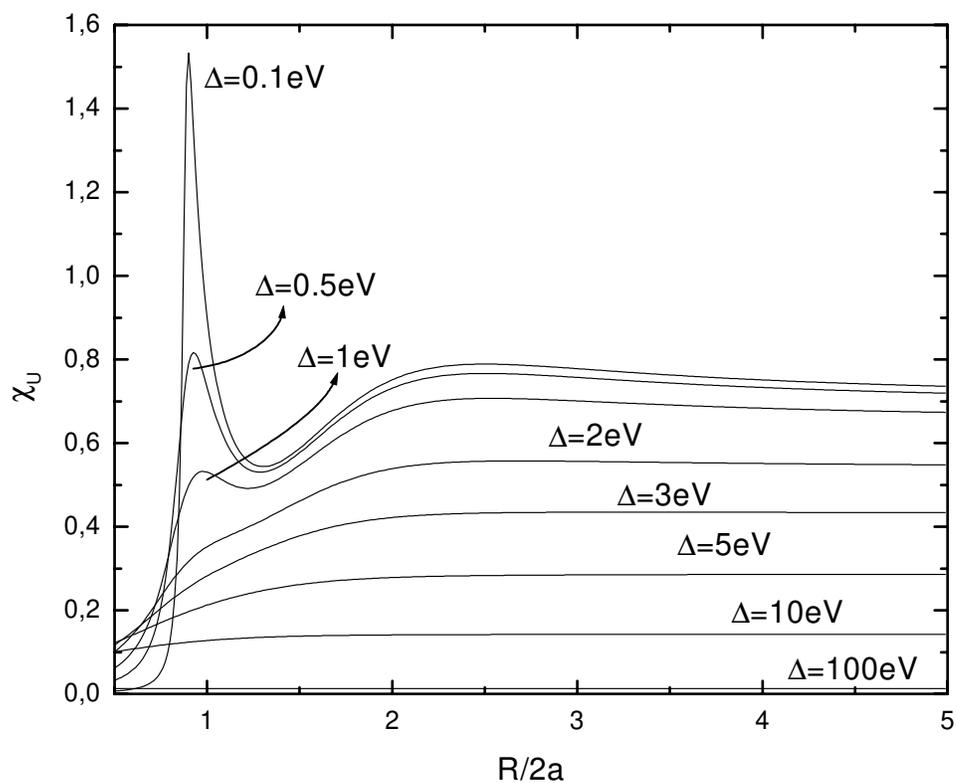


Figura 5.6: Suscetibilidade uniforme para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia e  $a = 3a_o$  e  $k_F = 1/a_o$ .

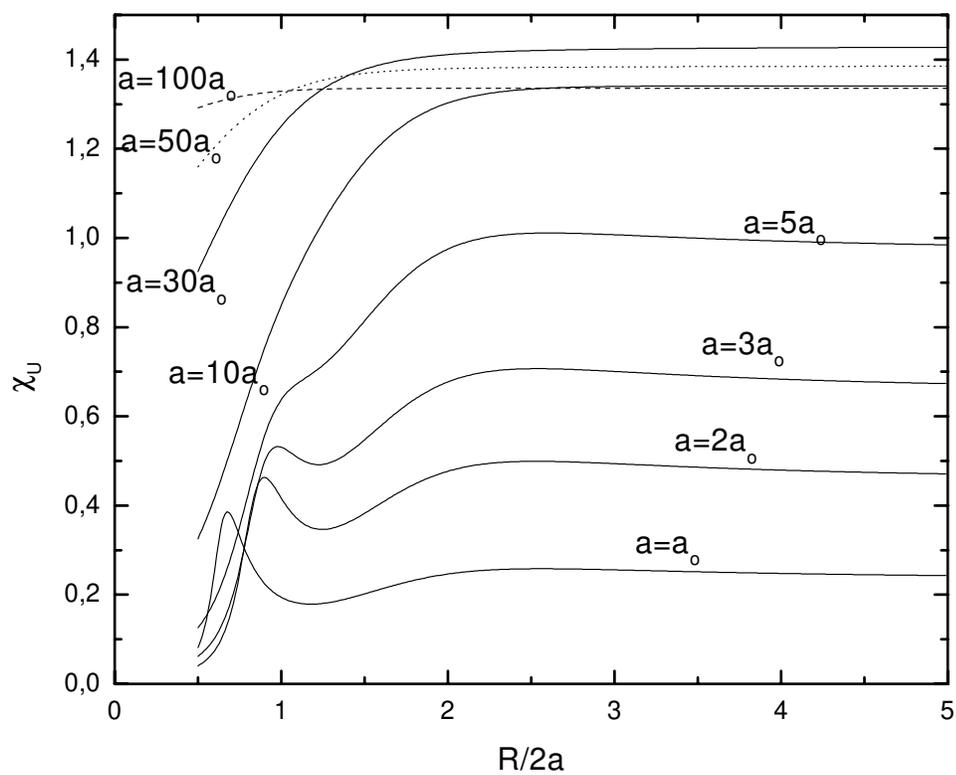


Figura 5.7: Suscetibilidade uniforme para diferentes larguras de orbitais.  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

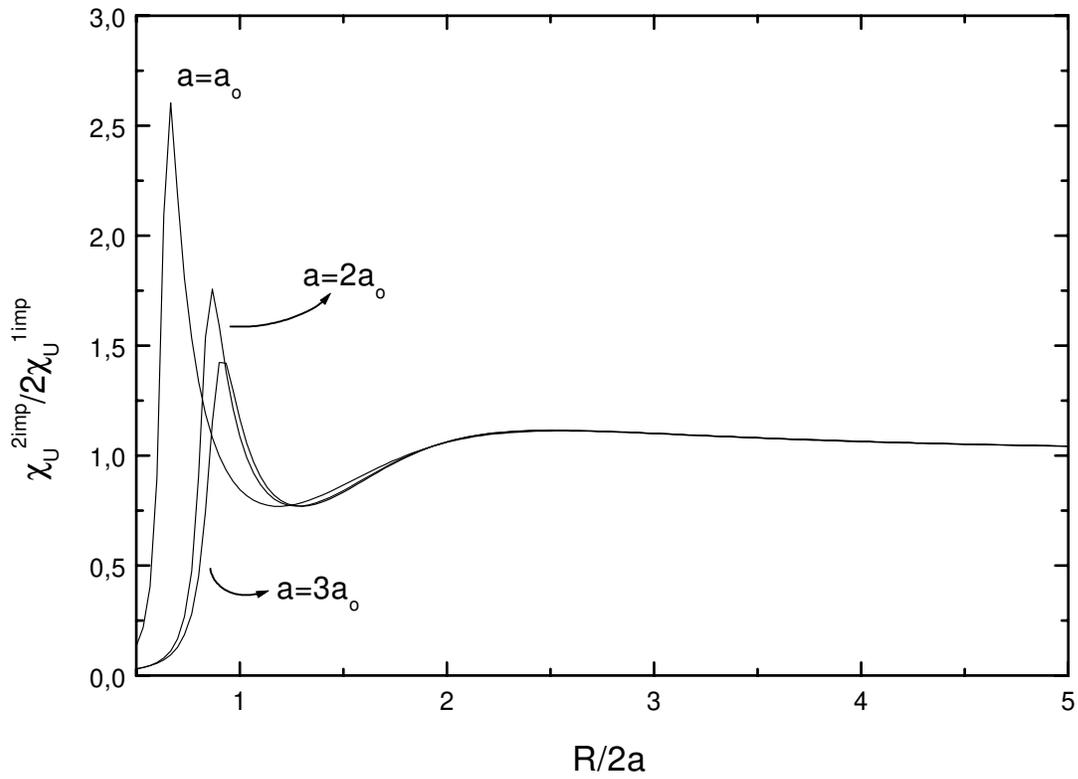


Figura 5.8: Razão suscetibilidade uniforme para duas impurezas pelo dobro da suscetibilidade uniforme de uma impureza, para diferentes larguras de orbitais.  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

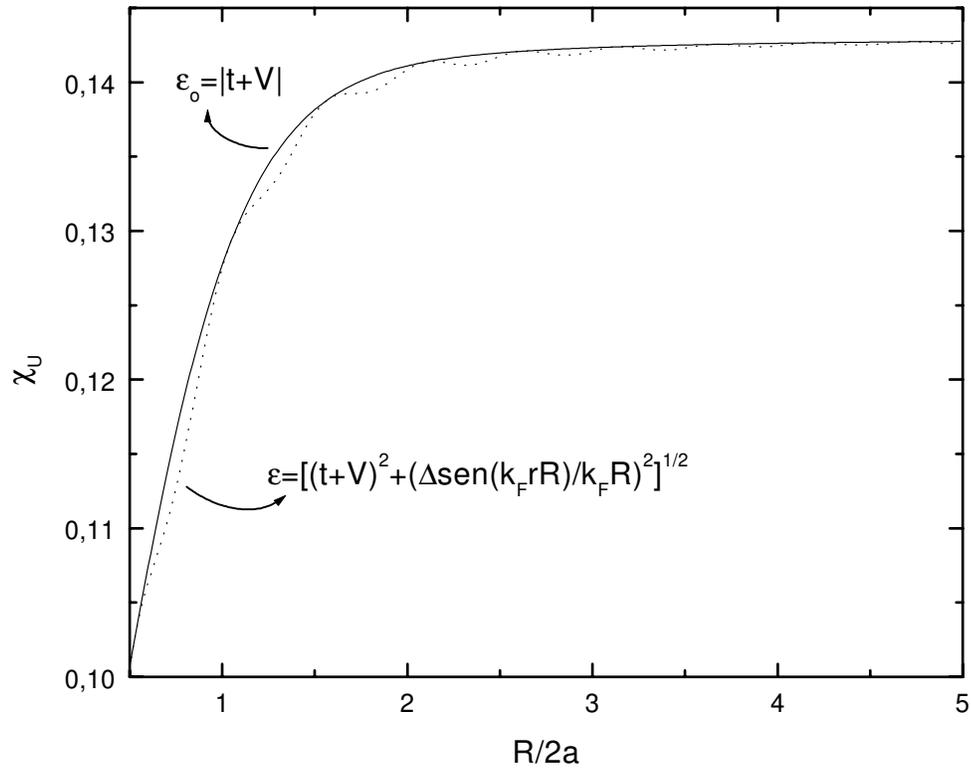


Figura 5.9: Suscetibilidade uniforme para parâmetros de *hopping* efetivo, equação (2.110) com ( $\varepsilon$ ) e sem ( $\varepsilon_o$ ) o termo oscilatório RKKY para um valor grande de hibridização impureza-metal,  $\Delta = 10eV$ . Caso da banda semicheia,  $a = 3a_o$ .

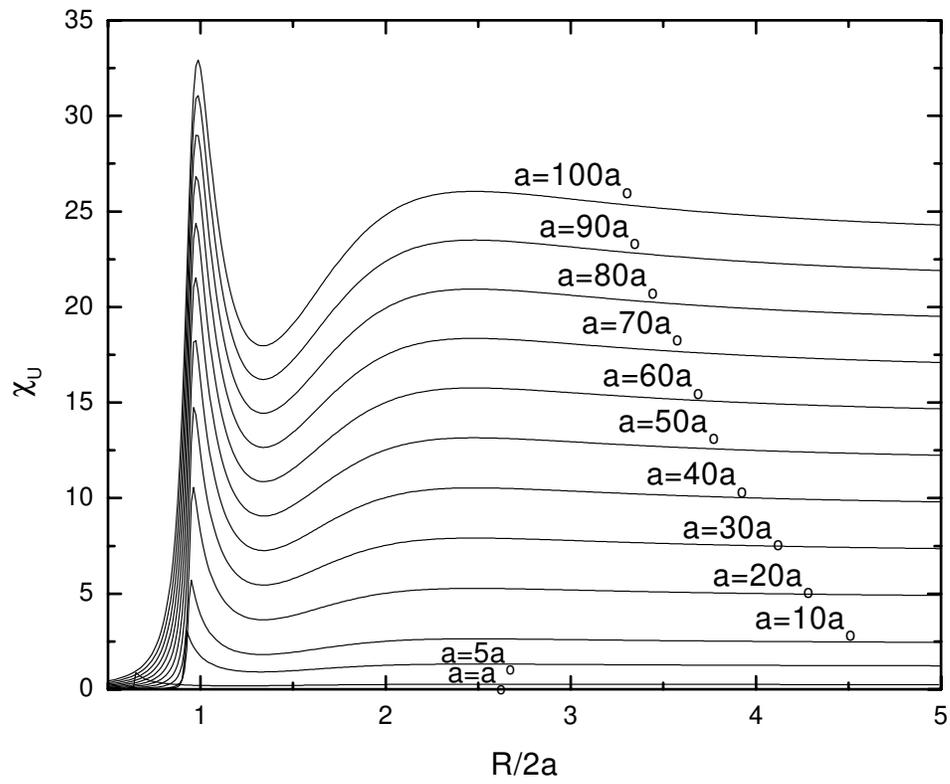


Figura 5.10: Suscetibilidade uniforme para diferentes larguras de orbitais.  $\Delta = 0,01eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

A suscetibilidade *staggered*  $\chi_S$  é calculada pela equação (4.12), sendo o termo  $(\frac{\partial F_m}{\partial B})_{m=B=\delta=0}$  dado pela equação (4.14), e o termo  $(\frac{\partial F_m}{\partial m})_{m=\delta=0}$  é dado pela equação (3.48).

A figura 5.11 apresenta a suscetibilidade *staggered* para diferentes valores de hibridização impureza-metal. Observa-se quanto menor a hibridização impureza-metal, maior a suscetibilidade *staggered*. Os pequenos picos para  $R < 2a$ , em  $0, 1eV < \Delta < 1eV$  indicam flutuação nos spins antiparalelos das impurezas quando estados iônicos (definido no início deste capítulo) são formados. Os picos em  $\frac{R}{2a} \approx 2, 0$  com  $\Delta < 2eV$  indicam forte suscetibilidade *staggered*.

Na figura 5.12, obtém-se a suscetibilidade *staggered*, para diferentes larguras de orbitais. Quanto maior a largura do orbital, maior a suscetibilidade *staggered* para  $a < 30a_o$ , porque os elétrons estão menos ligados ao núcleo da impureza. Depois para  $a > 30a_o$  a suscetibilidade *staggered* diminui com o aumento da largura do orbital. Isto ocorre devido ao alto valor da hibridização impureza-metal utilizado ( $\Delta = 1eV$ ) que diminui o comportamento alternado dos spins. Os valores de máximo estão em  $\frac{R}{2a} \approx 1$  e  $a < 3a_o$ , e também se destaca para  $\frac{R}{2a} \approx 2$  para  $a < 10a_o$ .

A figura 5.13 tem a suscetibilidade *staggered* para diferentes larguras de orbitais sempre aumentando com o crescimento das larguras dos orbitais, para a hibridização impureza-metal muito pequena ( $\Delta = 0,01 eV$ ) ao contrário da figura 5.12 que a suscetibilidade *staggered* diminui para  $a > 30a_o$  devido ao forte espalhamento dos elétrons do metal hospedeiro nas impurezas, ocasionado pelo alto valor da hibridização impureza-metal ( $\Delta = 1 eV$ ).

Comparando também a figura 5.10 com a figura 5.13, obtém-se para  $\frac{R}{2a} \approx 1$  que os máximos da suscetibilidades uniforme é muito maior do que a suscetibilidade *staggered*, significando tendência do comportamento tipo ferromagnético nesta região. Já para  $\frac{R}{2a} = 2, 25$  tem-se maiores picos para suscetibilidade *staggered* indicando a tendência de comportamento tipo antiferromagnético nesta posição.

A suscetibilidade de carga  $\chi_Q$  é calculada pela equação (4.13), sendo o termo  $(\frac{\partial F_{NT}}{\partial \delta})_{\delta=0}$  dado pelo dobro do valor negativo da equação (4.2), e  $(\frac{\partial F_{NT}}{\partial N_T})_{\delta=0}$  é fornecido pela equação (4.15).

A figura 5.14 apresenta a suscetibilidade de carga, para diferentes valores de hibridização impureza-metal. Para  $\frac{R}{2a} > 1, 2$  e  $\Delta < 3eV$ , quanto maior  $\Delta$ , maior a suscetibilidade de carga devido ao aumento do espalhamento dos elétrons de condução com a impureza. A suscetibilidade de carga diminui para  $\Delta < 3eV$ .

Todos os picos de máximo de suscetibilidade de carga se encontram em  $\frac{R}{2a} \approx 1$ . Isto ocorre devido à flutuação de carga na formação de estado iônico (definido no início deste capítulo), ou seja, formação de átomo de Hélio. Há aumento de suscetibilidade de carga entre  $1,3 < \frac{R}{2a} < 2,2$  para  $\Delta < 3eV$ , e existem também máximos em  $\frac{R}{2a} \approx 2$ . Observa-se que a partir de  $\frac{R}{2a} \approx 3,5$  as suscetibilidades de carga são praticamente constantes.

A figura 5.15 mostra a suscetibilidade de carga, para diferentes larguras de orbitais, e quanto maior a largura do orbital, maior a suscetibilidade de carga, porque os elétrons estão menos ligados ao núcleo e aumenta a probabilidade dos elétrons mudarem de sítio. Para  $\frac{R}{2a} < 1$  os máximos de suscetibilidade de carga praticamente coincidem com os máximos de suscetibilidade uniforme da figura 5.7. Para  $\frac{R}{2a} > 1$  a suscetibilidade de carga é praticamente constante.

Comparando-se as figuras de suscetibilidade *staggered* (figuras 5.11 e 5.12), suscetibilidade uniforme (figuras 5.6 e 5.7) e suscetibilidade de carga (figuras 5.14 e 5.15), observa-se que todos os picos se concentram para os mesmos valores de  $\frac{R}{2a}$  independente da variação do parâmetro de hibridização impureza-metal ou da largura do orbital. Na verdade para  $\frac{R}{2a}$  menor e aproximadamente igual a 1, efeitos associados ao átomo de Hélio excitado [2] aparecem, cujo estado de mais baixa energia é o tripleto (tendência tipo ferromagnética), por causa dos valores de suscetibilidade uniforme serem maiores do que os valores da suscetibilidade *staggered* nesta região. Também existem intensos picos de suscetibilidade de carga nesta região, significando que existe alta facilidade de polarização elétrica nesta região, levando os dois elétrons no estado tripleto a se polarizarem num átomo tipo Hélio. No caso de  $\frac{R}{2a} > 1$ , tem-se o comportamento de dois átomos de hidrogênio separados (regime de Heitler-London). Como neste regime o estado fundamental é o singleto [6] porque a suscetibilidade *staggered* é maior do que a suscetibilidade uniforme e a suscetibilidade de carga nessa região, isto explica porque o estado fundamental *staggered* vem primeiro (as curvas de máximos na suscetibilidade *staggered* estão concentradas em  $\frac{R}{2a} \approx 2$ ) (tendência tipo antiferromagnética), e posteriormente o estado tripleto (as curvas de máximos na suscetibilidade uniforme estão concentradas em  $\frac{R}{2a} = 2,3$ ) (tendência tipo ferromagnética novamente). Para  $\frac{R}{2a} > 3$ , todas as suscetibilidades (*staggered*, uniforme e de carga) tendem a se tornarem constantes, devido aos dois átomos de impurezas estarem tão distantes que os termos de *hopping* efetivo  $\epsilon$  e a repulsão intersítio  $W$  são muito menores do que a repulsão intrasítio  $U$  (figuras 2.2 a 2.4) e

se comportam como duas impurezas isoladas.

A figura 5.16 apresenta a suscetibilidade de carga para diferentes larguras de orbitais, a qual é praticamente constante para  $\frac{R}{2a} > 2,5$  para todo valor de largura de orbital com  $\Delta = 0,01$  eV. A suscetibilidade de carga aumenta sempre com o crescimento das larguras dos orbitais independente do valor do parâmetro de hibridização impureza-metal, o qual neste caso ( $\Delta = 0,01eV$ ) é muito menor que no caso da figura 5.15 ( $\Delta = 1eV$ ).

Analisando a figura 5.15 juntamente com a figura 5.16, observa-se que os máximos das suscetibilidades de carga de ambos, praticamente se mantém para  $\frac{R}{2a} < 1$  e  $a < a_o$ . Para  $a > a_o$  os máximos de suscetibilidade de carga são suprimidos pelo grande valor de  $\Delta$  ( $\Delta = 1eV$ ), na figura 5.15. Na figura 5.16, os máximos das suscetibilidades de carga se concentram em  $\frac{R}{2a} \approx 1$  para a largura do orbital orbital estendido (largo).

Apresentamos agora, os resultados da correlação intersítio  $\Gamma_{12}$  de impurezas e também da correlação intrasítio  $\Gamma_{11}$  de impureza. A correlação intrasítio é calculada pela equação (4.44). A correlação intersítio é dada pela equação (4.45).

A figura 5.17 apresenta a correlação intersítios de impurezas, para diferentes valores de hibridização impureza-metal, no caso da banda semicheia,  $a = 3a_o$  e  $k_F = 1/a_o$ . Para  $\frac{R}{2a} < 1,7$  e  $0 < \Delta < 5eV$ , obtém-se  $\Gamma_{12}$  muito grande, em módulo, porque os elétrons se comunicam entre os sítios via o salto direto, e se observa que  $\Gamma_{12}$  também diminui, em módulo, com o aumento da hibridização impureza-metal suprimindo a tendência de formação de momentos magnéticos. Para  $\frac{R}{2a} = 1,7$  e  $0 < \Delta < 3eV$ , observa-se que os valores de correlação  $\Gamma_{12}$  são praticamente iguais nesta região. Para  $\frac{R}{2a} > 1,7$ , tem-se que  $\Gamma_{12}$  aumenta, em módulo, com o crescimento da hibridização impureza-metal, para até  $\Delta = 2$  eV, porque os elétrons se comunicam entre os sítios via metal (interação RKKY). Esta correlação entre sítios diferentes tende a ficar maior, em módulo, com o aumento da hibridização impureza-metal para  $\Delta < 3eV$  e  $\frac{R}{2a} > 1,7$ . Para  $\Delta = 0$  a interação RKKY está desligada e os sítios não se comunicam via metal para  $\frac{R}{2a} > 2,5$ , apenas por salto direto. Para  $\Delta \neq 0$ , nota-se que as curvas são mais suaves devido ao espalhamento dos elétrons de condução com os elétrons das impurezas, e para  $\Delta > 3$  eV, a correlação intersítios diminui devido ao excesso de interação de cada impureza com o metal devido ao fato dos elétrons do metal interagirem fortemente com a impureza suprimindo os momentos magnético dos elétrons das impurezas individualmente (efeito tipo Kondo), e no caso de  $\Delta \rightarrow \infty$  esta correlação tende a se anular tendendo para o

regime de Hartree-Fock definido no início desse capítulo.

A figura 5.18 mostra a correlação intrasítio de impureza para diferentes valores de hibridização impureza-metal. Com o aumento da hibridização impureza-metal tem-se menor  $\Gamma_{11}$ , em módulo, significando que aumenta a probabilidade de existir dupla ocupação no sítio de impureza (efeito tipo Kondo) já que a correlação intersítio aumenta, em módulo, com o crescimento da hibridização impureza-metal (figura 5.17) para  $\Delta < 3eV$  e  $\frac{R}{2a} > 1,7$ . Observa-se para  $\frac{R}{2a} < 1,7$ , apresenta-se  $\Gamma_{11}$  menor, em módulo, porque é intenso o salto direto nesta região, enfraquecendo esta correlação. Nota-se para  $\Delta \neq 0$  as curvas são suaves devido ao espalhamento dos elétrons do metal hospedeiro com os elétrons das impurezas, e para  $\Delta \rightarrow \infty$  esta correlação tende a se anular (regime de Hartree-Fock).

Nas figuras 5.17 e 5.18, observa-se a probabilidade de dupla ocupação antiparalela, nos sítios das impurezas, cresce com o aumento do parâmetro de hibridização impureza-metal, porque para maior  $\Delta$  ( $\Delta < 2 eV$ ),  $\Gamma_{12}$  cresce, e  $\Gamma_{11}$  diminui, em módulo para todo  $\Delta$ . Indicada pela compensação parcial em cada sítio de impureza (efeito tipo Kondo), de maneira análoga acontece com o aumento da largura do orbital para  $a < 8a_o$ , nas figuras 5.19 e 5.20, aumenta a probabilidade de existir dupla ocupação.

Observa-se que variando parâmetros de hibridização, o máximo de suscetibilidade *staggered* em  $\frac{R}{2a} \approx 2$ , da figura 5.11 está dentro da região das inclinações das correlações das figuras 5.17 e 5.18.

A figura 5.19 apresenta a correlação intersítios de impurezas, para diferentes larguras de orbitais,  $\Delta = 1eV$ . Em  $\frac{R}{2a} < 1,7$ , observa-se que  $\Gamma_{12}$  é muito grande, em módulo, porque os elétrons se comunicam entre os sítios via o salto direto, e  $\Gamma_{12}$  diminui, em módulo, com o aumento da largura do orbital, suprimindo a formação de momentos magnéticos. Para  $\frac{R}{2a} = 1,7$  e  $0 < \Delta < 3eV$ , observa-se que os valores de correlação  $\Gamma_{12}$  são praticamente iguais nesta região intermediária. Com  $\frac{R}{2a} > 1,7$ , a correlação  $\Gamma_{12}$  aumenta, em módulo, com o crescimento da largura do orbital de impureza até  $a = 8a_o$ , possibilitando dupla ocupação (efeito tipo Kondo). A largura do orbital estreito (por exemplo orbital  $f$ ), obtêm-se maiores correlações, em módulo, e para orbitais com  $a > 8a_o$  a correlação intersítios de impurezas diminui, em módulo porque  $R$  torna-se muito grande e as moléculas ficam mais distantes, levando ao isolamento delas e acontecer o efeito tipo Kondo. No caso das larguras dos orbitais muito grandes ( $a \rightarrow \infty$ ),  $\Gamma_{12}$  tende a se anular (regime de Hartree-Fock).

Comparando a figura 5.12 com a figura 5.13, observa-se que os máximos das suscetibilidades *staggered* de ambos, praticamente se mantém para  $\frac{R}{2a} \approx 1$  e  $\frac{R}{2a} \approx 2$ . Na figura 5.13, não existe a diminuição em  $a = 30a_o$  apresentada na figura 5.12 por causa do baixo valor da hibridização impureza-metal, na figura 5.13. Comparando a figura 5.12 com a figura 5.19, têm-se para  $\frac{R}{2a} \approx 1$  e  $\frac{R}{2a} \approx 2$ , a ocorrência mútua dos máximos de suscetibilidade *staggered* nas inclinações das curvas de correlações intersítio [39] para  $\Delta = 1eV$ . Já foi mencionado no Capítulo 4 que, no caso da banda semicheia, a suscetibilidade uniforme é proporcional a densidade de estado avaliada no nível de Fermi e a a suscetibilidade de carga é proporcional ao dobro do valor negativo da densidade de estado avaliada no nível de Fermi (e devido ao denominador do tipo 1(un) menos a equação (4.10)(a qual se anula no caso sem correlações)), e isso é uma medida das flutuações das grandezas correspondentes (*spin* no sítio, intersítio, carga, etc) assim, pode-se explicar os máximos de suscetibilidade *staggered* como sendo consequência dos máximos das flutuações *staggered* (correlações intersítio).

A correlação intrasítio de impureza (figura 5.20), para diferentes larguras de orbitais,  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_o$ . Nota-se que  $\Gamma_{11}$  diminui, em módulo, com o aumento da largura do orbital de impureza, aumentando a probabilidade de dupla ocupação. A correlação  $\Gamma_{11}$  é menor, em módulo, em  $\frac{R}{2a} < 1,7$  porque é intenso o salto direto nesta região enfraquecendo esta correlação. No caso de orbital altamente largo ( $a \rightarrow \infty$ ),  $\Gamma_{11}$  tende a se anular para todo  $\frac{R}{2a}$  (regime de Hartree-Fock).

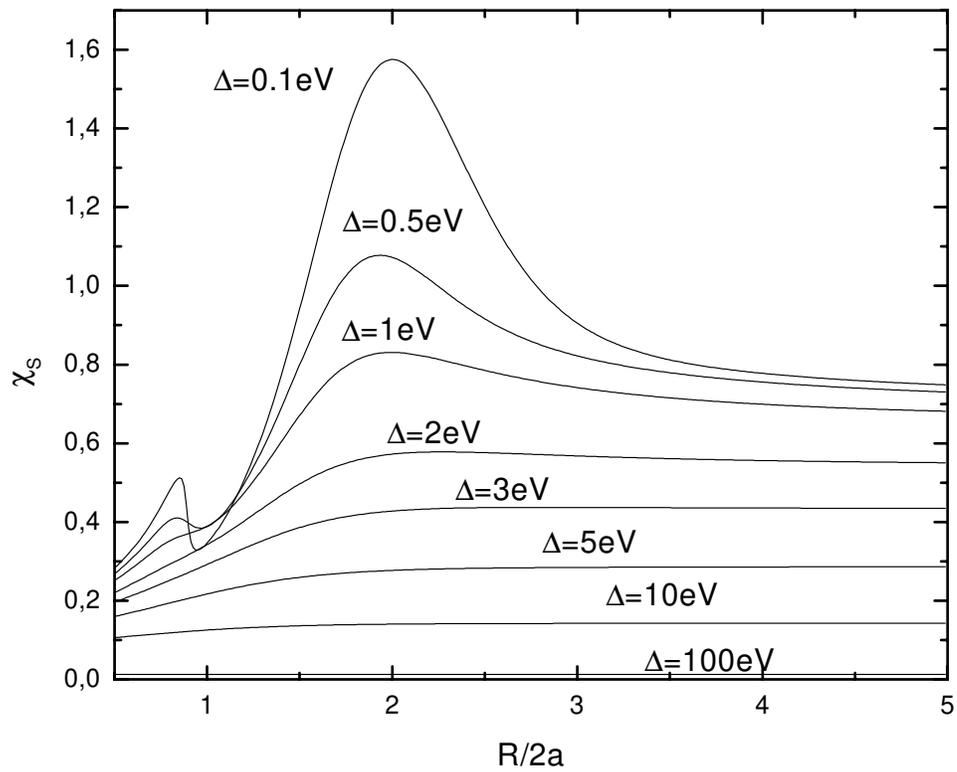


Figura 5.11: Suscetibilidade *staggered* para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia,  $a = 3a_o$  e  $k_F = 1/a_o$ .

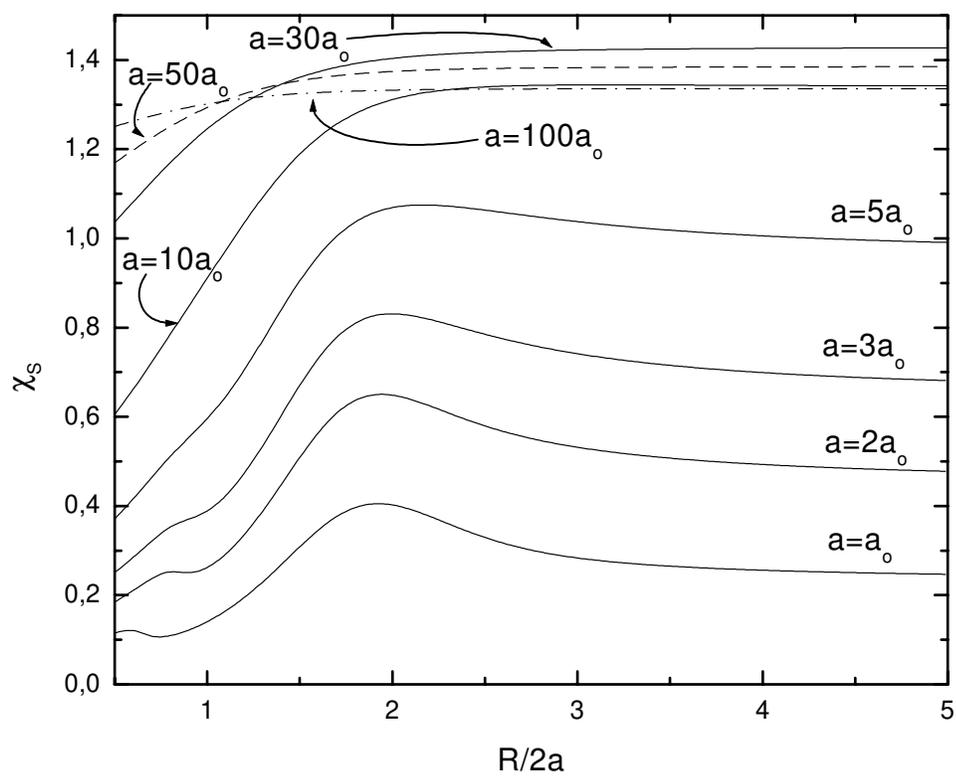


Figura 5.12: Suscetibilidade *staggered* para diferentes larguras de orbitais,  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

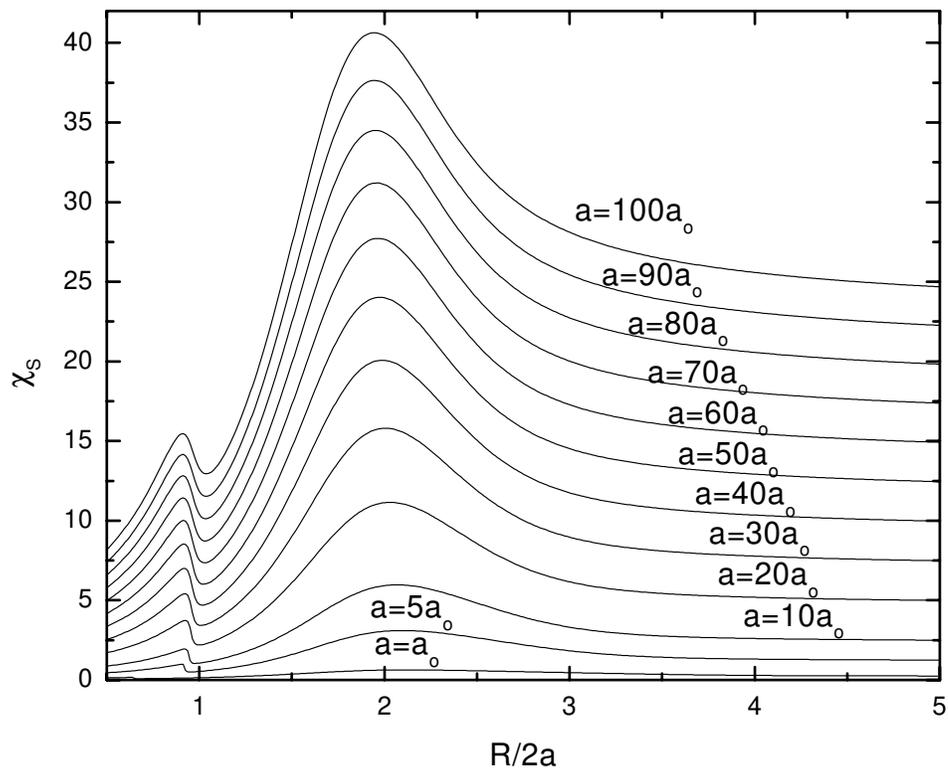


Figura 5.13: Suscetibilidade *staggered* para diferentes larguras de orbitais.  $\Delta = 0,01eV$ , caso da banda semicheia,  $k_F = 1/a_0$ .

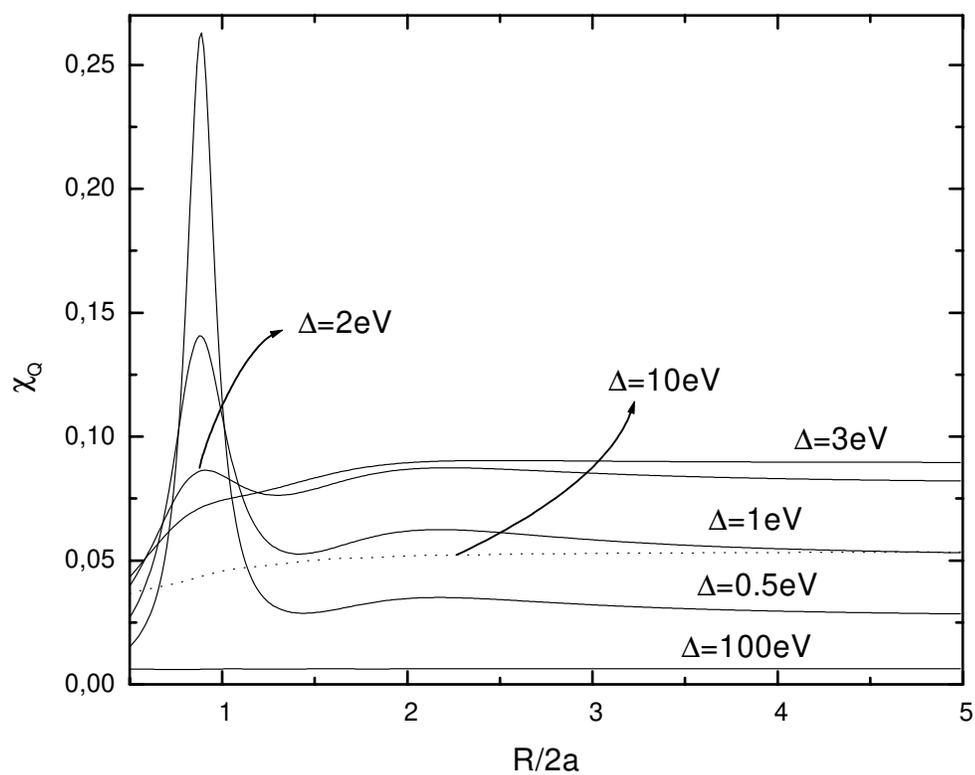


Figura 5.14: Suscetibilidade de carga para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia e  $a = 3a_o$  e  $k_F = 1/a_o$ .

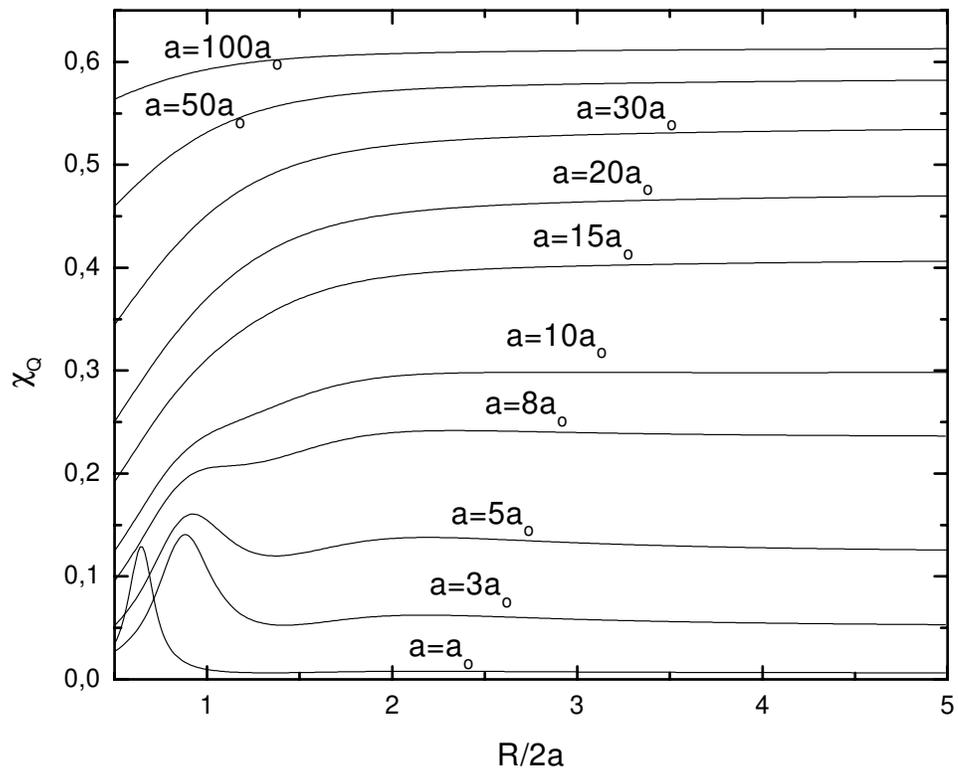


Figura 5.15: Suscetibilidade de carga para diferentes larguras de orbitais, com  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

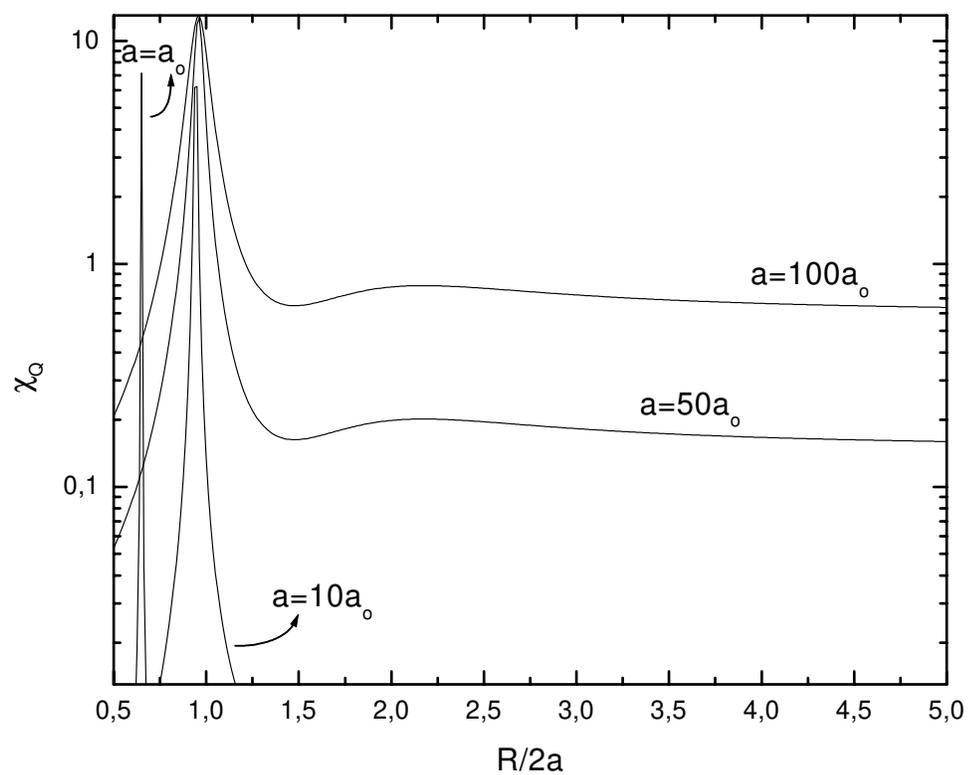


Figura 5.16: Suscetibilidade de carga para diferentes larguras de orbitais.  $\Delta = 0,01eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

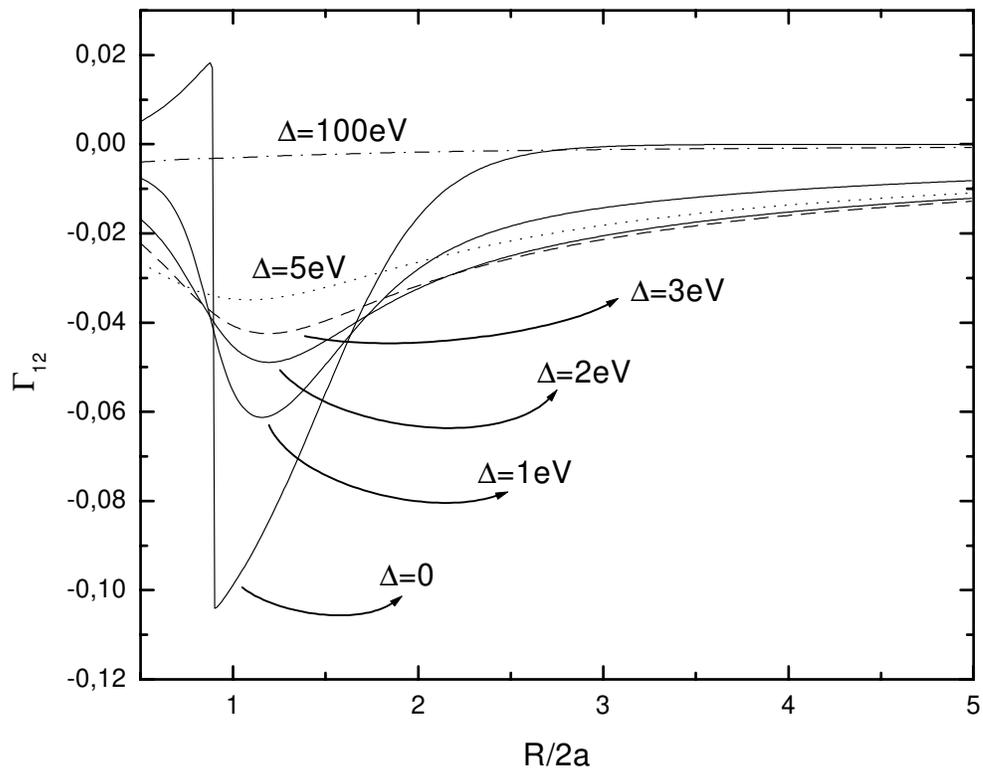


Figura 5.17: Função de correlação intersítios para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia,  $a = 3a_o$  e  $k_F = 1/a_o$ .

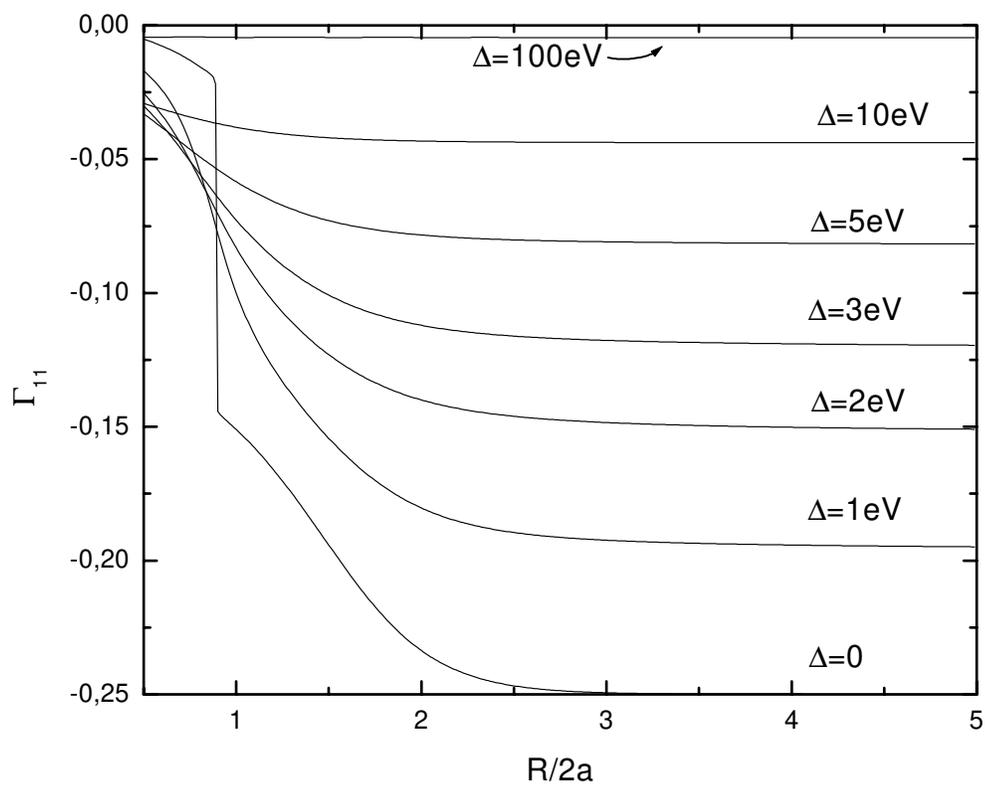


Figura 5.18: Função de correlação intrasítio para diferentes valores de hibridização impureza-metal, caso da banda semicheia,  $a = 3a_o$  e  $k_F = 1/a_o$ .

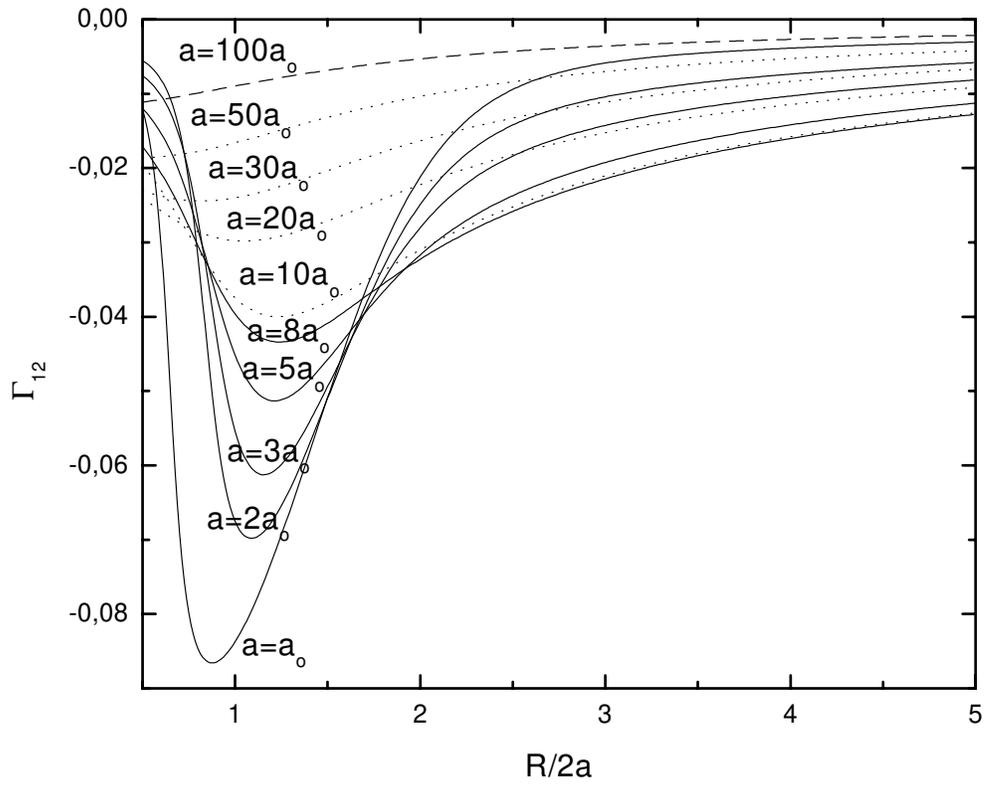


Figura 5.19: Função de correlação intersítio para diferentes larguras de orbitais, com  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

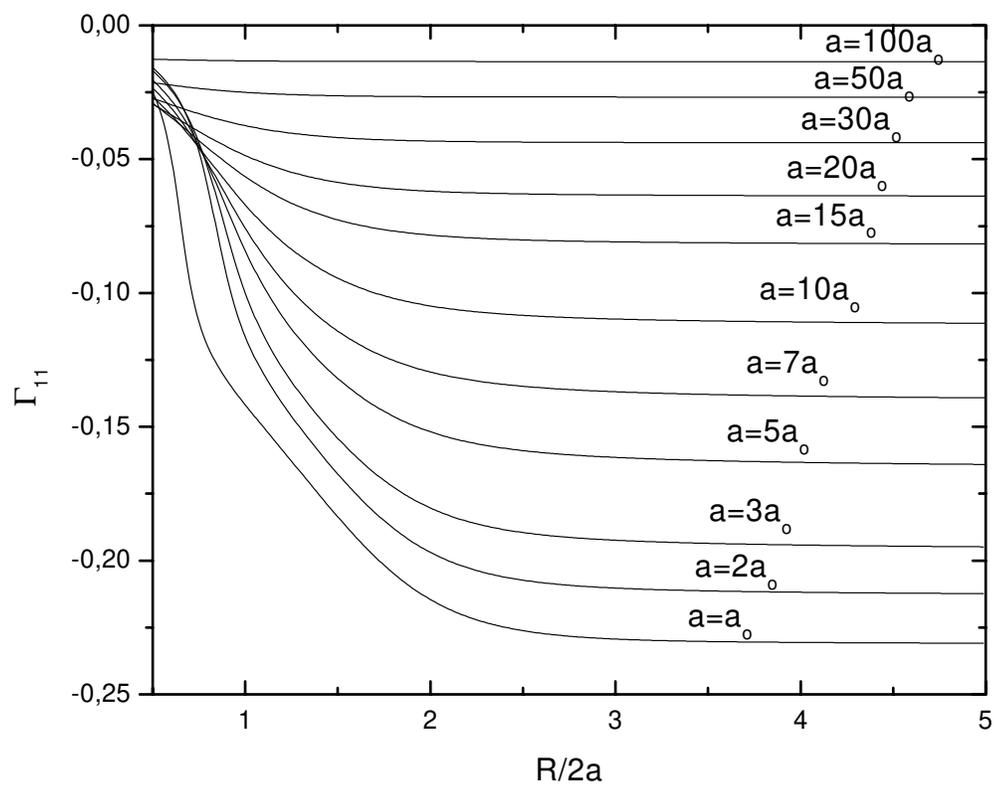


Figura 5.20: Função de correlação intrasítio para diferentes larguras de orbitais, com  $\Delta = 1eV$ , caso da banda semicheia e  $k_F = 1/a_0$ .

Finalmente, chegamos a energia de correlação que é dada pela equação (4.39). A energia de correlação está em unidade elétron-volt ou em unidade de  $\Delta$ .

A figura 5.21 apresenta a energia de correlação normalizada pelo parâmetro de hibridização impureza-metal para diferentes valores de parâmetros de hibridização impureza-metal. Esta energia tende a se anular com o aumento do parâmetro hibridização impureza-metal e com o aumento de  $\frac{R}{2a}$  (regime de Hartree-Fock) porque diminui as correlações. As pequenas oscilações que surgem nesta energia de correlação, para  $\Delta \geq 0,5$  eV, aparecem devido ao termo da interação RKKY da equação (2.110).

A figura 5.22 mostra a energia de correlação em unidade eV para diferentes larguras de orbitais das impurezas. A energia tende a se anular com o aumento da largura do orbital e  $\frac{R}{2a}$  (regime de Hartree-Fock) porque diminui as correlações. Para  $a > a_0$ , e  $\frac{R}{2a} < 2$ , tem-se oscilações na energia devido à interação RKKY.

Os gráficos da energia de correlação, figuras 5.21 e 5.22, têm um mínimo para  $\frac{R}{2a} > 2$ . Observa-se que a energia de correlação tende a se anular com o aumento da hibridização impureza-metal e a largura do orbital. Os valores negativos dessa diferença de energia de correlação representam a região de  $\frac{R}{2a}$ , onde as correlações das duas impurezas interagentes são efetivas.

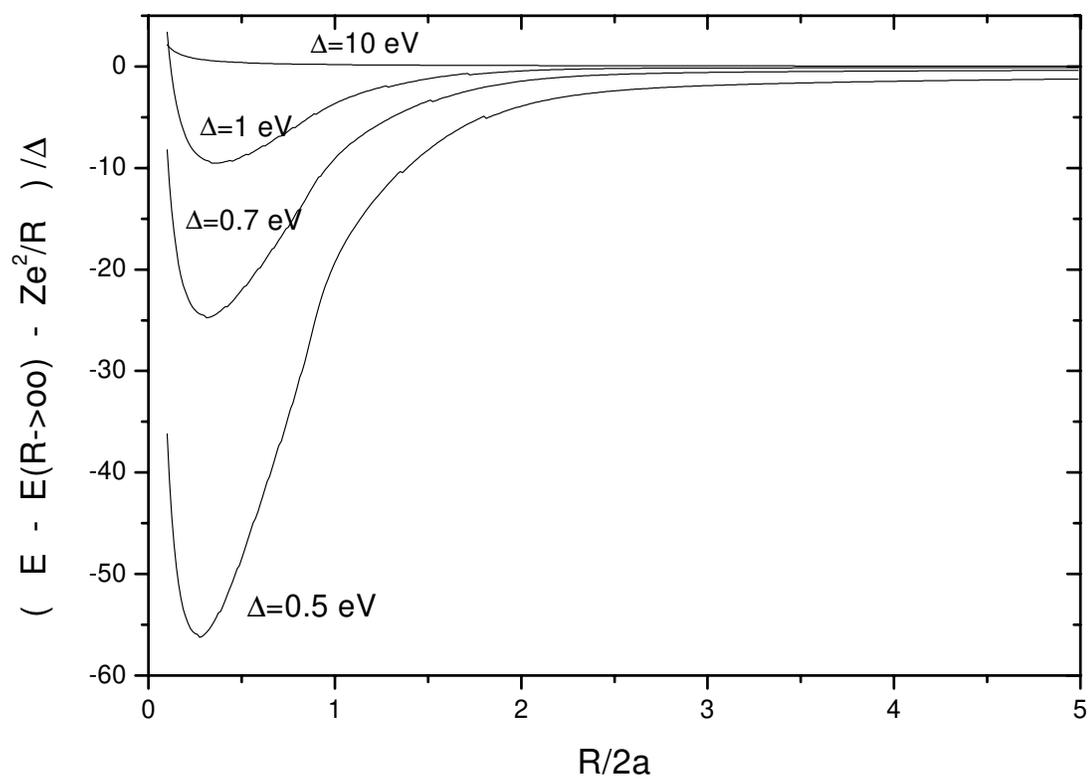


Figura 5.21: Energia de correlação (energia é nula em  $R \rightarrow \infty$ ) em unidades de  $\Delta$ , para diferentes valores de hibridização impureza-metal. Caso da banda semicheia, para  $a = 3a_0$  e  $k_F = 1/a_0$ .

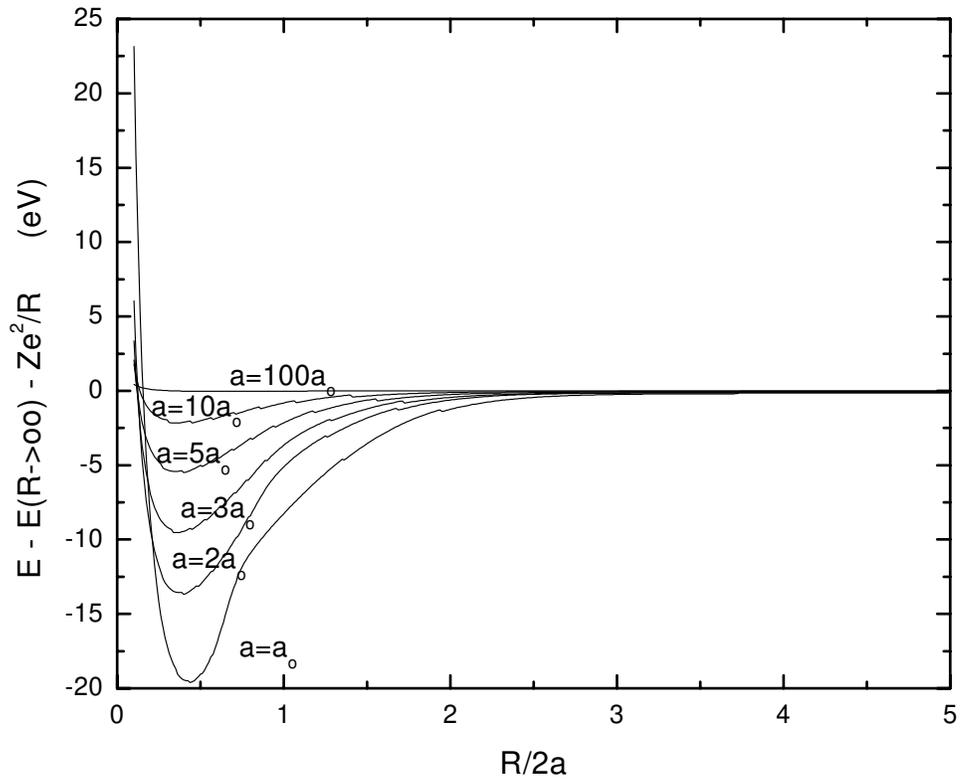


Figura 5.22: Energia de correlação (energia é nula em  $R \rightarrow \infty$ ) para diferentes larguras de orbitais das impurezas. Caso da banda semicheia,  $\Delta = 1$  eV e  $k_F = 1/a_0$ .

## Capítulo 6

# Conclusões

Foi estudado o modelo de Anderson para duas impurezas num esquema original de desacoplamento das funções de Green, o qual resulta ser equivalente a *Coherent Potential Approximation* CPA, e também equivalente a Hubbard I.

O desacoplamento originalmente foi pensado para cortar as hierarquias das equações de Green, isto é um passo além do Hartree-Fock e, também requer que o termo diagonal de *spins* paralelos (com  $W$ ) seja considerado desde o princípio na aproximação *HF*), caso contrário aparecerão outras funções de Green, as quais requerem que muitas condições sejam necessárias para cortar a hierarquia. Considerando a contribuição ( $W$ ) com *spins* paralelos, uma condição suficiente é desacoplar os operadores  $\theta$  sendo a média deles nula. Assim o desacoplamento tem a virtude de ser além de Hartree-Fock, mas sem justificativa física a priori. Conseguimos identificar a equivalência de nosso desacoplamento com o método CPA dando assim uma interpretação física à nossa aproximação.

São consideradas todas as interações ( $E_{\alpha\sigma}$ ,  $t$ ,  $U$ ,  $W$ ,  $V$ ,  $J$ ,  $V_{k1}$  e  $V_{k2}$ ) associadas a duas impurezas não degeneradas interagindo com o metal hospedeiro no esquema do modelo de Anderson. Na literatura algumas não são consideradas e/ou são consideradas como parâmetros independentes. Neste trabalho consideramos todas e reparametizando-as, modelando as impurezas com orbitais de Slater tipo  $s$ , não ortogonais (inicialmente foram considerados orbitais gaussianos e depois abandonados devido os resultados serem pouco satisfatórios porque eles não tem o comportamento correto a pequenas e a grandes distâncias). Também foi usado orbitais ortogonalizados que apenas se reflete em pequenas mudanças quantitativas.

Os parâmetros impureza-metal:  $(R, \langle V_{k\alpha} \rangle, \rho(\epsilon_F)$  e  $k_F)$  são reduzidos a  $(R, a, \Delta$  e  $k_F)$  onde  $\rho(\epsilon_F)$  a densidade de estados na energia de Fermi, e  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi. É considerado também o caso da banda semicheia, e a temperatura nula.

Conclui-se, neste modelo, que no caso da banda semicheia existe apenas o caso não magnético homogêneo, como esperado na literatura [49], [69]. O método dos campos efetivos aplicado neste trabalho é eficiente neste caso particular da banda semicheia.

Quanto maiores a largura do orbital (figura 5.1), o parâmetro de hibridização impureza-metal (figura 5.2) e a distância impureza-impureza (figura 5.3), mas a densidade de estados DOS tende a se concentrar na energia de Fermi, diminuindo o aparecimento de momentos magnéticos localizados, devido ao fato que a densidade finita no nível de Fermi está associada a existência de estados portadores ou estendidos ou delocalizados. A densidade de estados quase nula está associada à formação de estados localizados (não portadores de corrente). Estes resultados estão de acordo com Santoro e Giuliani [40].

Os altos valores encontrados dos máximos da densidade de estados DOS, figuras 5.4 e 5.5, mostram que este modelo de duas impurezas é precursor do regime de férmions pesados. Isto ocorre porque a densidade de estados no nível de Fermi é proporcional à massa efetiva da quase partícula, devido ao fato da razão da DOS ser uma medida do aumento da massa efetiva devido à interação entre impurezas [9].

Foram utilizados os máximos de suscetibilidades uniforme, *staggered* e de carga para identificar a tendência de estados ferromagnético, antiferromagnético e de carga, respectivamente.

Os máximos das suscetibilidades (uniforme, figura 5.6, *staggered*, figura 5.11 e carga, figura 5.14) diminuem com o aumento da hibridização impureza-metal devido ao crescimento do espalhamento entre os elétrons do metal hospedeiro e os elétrons das impurezas, suprimindo estas suscetibilidades, assim como os picos de máximos das suscetibilidades (uniforme, figura 5.7, *staggered* figura 5.12 e carga, figura 5.15) tendem a desaparecer com o aumento da largura do orbital devido os elétrons das impurezas ficarem menos ligados aos átomos das impurezas.

Comparando as suscetibilidades para  $\Delta = 1eV$  nas figuras 5.7, 5.12 e 5.15, com as figuras 5.10, 5.13 e 5.16 para  $\Delta = 0,01eV$ , respectivamente, observa-se que os máximos de ambos, praticamente se mantém para seus respectivos valores de  $\frac{R}{2a}$ . Quando maior o valor da hibridização impureza-metal, mais suprimidas serão as suscetibilidades *staggered*, uniforme e de carga.

Testes semelhantes ao da figura 5.8 (da grandeza de duas impurezas dividido pelo dobro da mesma grandeza para uma impureza) são uma forma prática de mostrar para  $\frac{R}{2a} \rightarrow \infty$  as duas impurezas se comportam como duas impurezas isoladas.

Resumindo e comparando todas as figuras de suscetibilidade uniforme (figuras 5.6 e 5.7), suscetibilidade *staggered* (figuras 5.11 e 5.12) e suscetibilidade de carga (figuras 5.14 e 5.15), observa-se que os picos tendem a se concentrarem para o mesmo valor de  $\frac{R}{2a}$  para valores baixos do parâmetro de hibridização impureza-metal ou da largura do orbital. Para  $\frac{R}{2a} \approx 1$  existe o comportamento similar ao do átomo de Hélio excitado devido ao fato das duas impurezas estarem interagindo com o metal, cujo estado de mais baixa energia é o estado tripleto [2] (tendência tipo ferromagnética), explicando porque existe intensos valores de suscetibilidade uniforme nesta região. Este resultado concorda com o artigo de Alexander e Anderson [31], o qual diz que estado com momentos paralelos é favorecido na situação quando um dos níveis virtuais está muito próximo da superfície de Fermi. Também Andreani e Beck [39] e Santoro e Giuliani [40] confirmam a tendência de formação de estado tripleto para distância  $R$  impureza-impureza tender a zero para temperatura nula. O efeito ferromagnético depende do ganho de energia vindo de transições reais de elétrons de um *spin* pulando entre os dois estados virtuais, e portanto funciona bem quando um estado tem uma grande densidade próximo a energia de Fermi, precisamente quando o efeito antiferromagnético é ineficiente. Também existem grandes picos de suscetibilidade de carga nesta região, significando que existe alta facilidade de polarização elétrica nesta região, como existe pequenos picos de suscetibilidade *staggered* nesta região indicando pequena flutuação nos spins antiparalelos das impurezas quando estados iônicos são formados. O fato de existirem ambas as possibilidades de comportamento ferromagnético e antiferromagnético nesta região está de acordo com Andreani e Beck [39]. Os picos nas suscetibilidades (*staggered*, uniforme e carga) para  $R < 2a$ , existem devido ao estado iônico ser efetivo nesta região, levando a alta flutuação de carga nesta região.

Para o caso de  $\frac{R}{2a} > 1$ , tem-se o comportamento de dois átomos de hidrogênio separados (regime de Heitler-London). Como neste regime o estado fundamental é o singlete (tendência tipo antiferromagnética) [6], isto explica porque o estado alternado *staggered*, tipo antiferromagnético) aparece (as curvas de máximos na suscetibilidade *staggered* estão concentradas em  $\frac{R}{2a} \approx 2$ ), e posteriormente para  $\frac{R}{2a} > 2,3$  o estado tripleto (tendência tipo ferromagnética

novamente) onde as curvas de máximos na suscetibilidade uniforme estão concentradas, concordando qualitativamente com os resultados de Santoro e Giuliani [40].

Para  $\frac{R}{2a} > 3$  todas as suscetibilidades (*staggered*, uniforme e de carga) tendem a se tornar constante devido aos dois átomos de impurezas estarem tão distantes entre si que os termos de *hopping* efetivo  $\epsilon$  e a repulsão intersítio  $W$  são muito menores do que a repulsão intrasítio  $U$  (figuras 2.2 a 2.4), e as duas impurezas começam a se comportar como impurezas isoladas que interagem apenas com o metal, levando as suscetibilidades a se tornarem constantes e portanto nada se pode dizer sobre a tendência do tipo de magnetismo (antiferromagnetismo ou ferromagnetismo).

Comparando-se a figura 5.4 com a figura 5.6, e também comparando a figura 5.5 com figura 5.7, observa-se que os picos se mantêm para mesmos valores de  $\frac{R}{2a} \approx 1$  e  $\frac{R}{2a} = 2, 3$ , isto ocorre por causa do fato da suscetibilidade uniforme ser diretamente proporcional à densidade de estados avaliada na energia de Fermi, conforme a equação (4.11).

O valor de  $\frac{R}{2a}$  para o qual existe máximo de suscetibilidades *staggered* intersítio está situado na região de variação de correlações correspondentes [70]. Isto ocorre porque no caso da banda semicheia, ambas suscetibilidades uniforme e a de carga são proporcionais a densidade de estado avaliada no nível de Fermi (sendo a constante de proporcionalidade igual a -2 no caso de suscetibilidade de carga) e devido ao denominador do tipo 1(um) menos a equação (4.10), a qual se anula no caso sem correlações, ou seja, isto é uma medida das flutuações das grandezas correspondentes (*spin* no sítio, intersítio, carga, etc), assim, pode-se explicar os máximos de suscetibilidade *staggered* como sendo conseqüência dos máximos das flutuações *staggered* (correlações intersítio).

A divergência da suscetibilidade *staggered*  $\chi_S$  não foi encontrada neste trabalho, concordando com Fye e Hirsch [41], Yanagisawa [36], os métodos de Monte Carlo quântico [42] e de bósons escravos [45], e discorda com Jones *et al* [43] e T. Saso e H. Kato [38].

Foram encontradas correlações *spin-spin* intra e intersítio fortes [71], como é ilustrado nas figuras 5.17 a 5.20, variando com o parâmetro de hibridização impureza-metal, largura dos orbitais e a razão  $\frac{R}{2a}$ . As correlações intersítio e intrasítio tendem a se anular quando os parâmetros de hibridização impureza-metal e a largura dos orbitais são muito grandes, característica do regime Hartree-Fock.

A correlação intersítio para  $\frac{R}{2a} < 1, 7$ . Nesta região todos os parâmetros de Coulomb

são comparáveis (vide figuras (2.2), (2.3) e (2.4)) e diminui, em módulo, com o aumento da hibridização impureza-metal que suprime a correlação entre sítios diferentes. Para  $\frac{R}{2a} = 1,7$  estas correlações intersítio possuem praticamente o mesmo valor, e para  $\frac{R}{2a} > 1,7$  a correlação intersítio cresce, em módulo, com o aumento da hibridização impureza-metal até  $\Delta \approx 2eV$  e depois diminui, em módulo, para  $\Delta > 2eV$  devido ao alto valor da hibridização impureza-metal, suprimindo a correlação entre sítios diferentes, conforme a figura 5.17. A correlação intersítio para  $\frac{R}{2a} < 1,7$  também diminui, em módulo com o aumento da largura do orbital que suprime os momentos magnéticos da impureza por interagir com o metal, para  $\frac{R}{2a} = 1,7$  as correlações também possuem praticamente o mesmo valor e para  $\frac{R}{2a} > 1,7$  cresce, em módulo, com o aumento da largura do orbital da impureza até  $a = 8a_o$  e depois diminui, em módulo, para  $a > 8a_o$  devido a não formação de momentos magnéticos localizados, ocasionado pela grande largura do orbital das impurezas, conforme a figura 5.19.

A correlação intrasítio diminui, em módulo, com o aumento da hibridização impureza-metal, suprimindo a correlação no mesmo sítio. Em  $\frac{R}{2a} < 1,7$ , a correlação intrasítio é fraca devido ser forte o salto efetivo nesta região (vide figuras (2.2), (2.3) e (2.4)) e diminui, em módulo, com o aumento da hibridização impureza-metal e da largura do orbital que suprime a correlação no mesmo sítio, conforme a figura 5.18 e 5.20.

Com o diminuição da razão  $\frac{R}{2a}$ , a correlação intersítio aumenta e a correlação intrasítio diminui porque a menor distância entre as impurezas leva os termos de *hopping* dominar os termos de repulsão coulombiana [71].

A energia de correlação oscila fracamente para  $a > a_o$ ,  $\Delta > 0,5$  eV e  $\frac{R}{2a} < 4$  (figuras 5.21 e 5.22), devido ao termo oscilatório RKKY da equação (2.110) começar a se tornar suficientemente efetivo, comparando-se em intensidade com as energias  $U$  e  $W$ . Observa-se que a energia de correlação tende a diminuir com o aumento da hibridização impureza-metal e a largura do orbital, os quais suprimem a formação de momentos magnéticos nas impurezas, concordando com os gráficos de suscetibilidade *staggered* e de correlação. O valor negativo desta energia de correlação, representa a região onde as correlações de duas impurezas interagentes são efetivas:  $0,5 < \frac{R}{2a} < 3,5$ . Para  $\frac{R}{2a} \approx 0,5$  a energia de correlação é máxima em módulo.

O comportamento oscilatório, característico do efeito RKKY, é pouco aparente nestes resultados encontrados, o mesmo aumenta para grandes valores de parâmetros de hibridização

impureza-metal (figura 5.9), mas as oscilações são aparentes na energia de correlação para valores de parâmetros de hibridização impureza-metal igual aproximadamente a 0,5 eV. O comportamento oscilatório RKKY diminui com o aumento de  $\frac{R}{2a}$ , e também para grandes  $\frac{R}{2a}$  aumenta o efeito Kondo. No caso de forçar  $\epsilon = W = 0$  para  $U/\Delta \approx 1$ , o comportamento oscilatório RKKY se torna notável nas suscetibilidades trabalhadas aqui. O crescimento do parâmetro de hibridização impureza-metal aumenta o comportamento oscilatório RKKY e aumenta também o efeito Kondo mesmo para  $\frac{R}{2a}$  pequeno, porque aumenta a interação do metal hospedeiro a impureza. O efeito Kondo, tradicionalmente, aparece para grandes valores de  $\frac{R}{2a}$  (aqui neste trabalho aparece  $\frac{R}{2a} > 3$ ), porque, no efeito Kondo, as impurezas começam a se comportar como impurezas isoladas, e seus respectivos momentos magnéticos são blindados pelos momentos magnéticos do metal hospedeiro, suprimindo o ordenamento magnético das duas impurezas causado pela interação RKKY, concordando com Santoro e Giuliani [40].

Existe um aumento da energia de ligação devido as correlações para  $\frac{R}{2a} \simeq 0,3$  com  $a = 3a_0$  (figuras 5.21 e 5.22), concordando com Andreani e Beck [39]. Depois a energia de ligação tende a zero para  $\frac{R}{2a} < 0,3$  e valores positivos também, isto ocorre devido a contribuição do termo de interação próton-próton dos dois átomos de impureza (equação 4.39).

O orbital representado na forma de função de Slater hidrogenóide é uma aproximação muito eficiente por ser mais realista, para valores quaisquer da razão  $\frac{R}{2a}$ , já que todas as energias ( $E_{\alpha,\sigma}, t, U, W, V, J, V_{k1}$  e  $V_{k2}$ ) (inédito) dependem de ( $R, a, \Delta$  e  $k_F$ ), para modelar sistemas com átomos de impureza não degenerada.

O parâmetro de energia de troca  $J$  (*exchange*) é muito menor que os outros parâmetros de energia ( $\epsilon, U$  e  $W$ , para  $R > 2a$ , podendo ser desprezado para duas impurezas nos cálculos deste trabalho, porque não teve efeito significativo em todos os cálculos realizados, vide as figuras 2.2 a 2.4. Os termos  $t, W$  e  $V$  raramente considerados da literatura mostraram ser relevante nas grandezas como DOS, suscetibilidades uniforme, *staggered* e de carga, correlações intersítio e intrasítio e energia de correlação.

Neste modelo de Anderson de duas impurezas não foi possível encontrar a ressonância de Abrikosov-Suhl na energia de Fermi [1], isto é devido à limitação da aproximação equivalente a CPA, a qual tem problemas para calcular grandezas ou funções espectrais por ser um método interpolativo.

Sugere-se, em trabalhos posteriores, que se investigue as quantidades físicas, como suscetibilidades, correlações e energia, para casos fora da banda semicheia e variando também com a temperatura.

Outras sugestões para trabalhos futuros incluem: considerar o termo de *hopping* correlacionado impureza-impureza (e também o termo de *hopping* correlacionado impureza-metal) e de troca no esquema CPA, ir além do esquema HF no termo de repulsão dos *spins* paralelos e incorporar modos vibracionais associados as impurezas, assim como considerar orbitais ortogonalizados e mais gerais que os do tipo *s* hidrogenóide.

O fato de considerar impurezas com um nível (podem ser considerados um número finito de níveis) não muda o fato do CPA ser trivialmente equivalente a aproximação Hubbard *I* [47], neste caso particular.

Os termos de *spins* paralelos poderiam ser tratados além de HF no seu formalismo, uma generalização dos resultados encontrados aqui. Isto pode ser feito considerando além do esquema HF, os termos de *hopping* correlacionado, o termo *J* e o termo *V* intersítio com *spins* paralelos. Considerando a contribuição (*W*) com *spins* paralelos, uma condição suficiente é desacoplar os operadores  $\theta$  sendo a média deles nula. Assim o desacoplamento tem a virtude de ser além de Hartree-Fock, mas sem justificativa física. Logo conseguindo identificar o resultado com o CPA, que assim possui uma justificativa física (é uma média sobre configurações *quenched*) resultando num campo efetivo (a autoenergia). Sendo assim, percebemos que a aproximação HF para os termos *J* (sem desprezar o termo  $J\langle d_{\alpha,-\sigma}d_{\bar{\alpha},-\sigma} \rangle$  na equação (2.34)) e *hopping* correlacionado, que agora podem ser tratados adequadamente no esquema CPA, o que também poderá ser feito em trabalhos futuros.

Levar em consideração orbitais ortogonalizados e mais gerais, além do tipo *s*-hidrogenóide também pode ser feito posteriormente.



# Bibliografia

- [1] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge U. Press, 1997.
- [2] P. Fazekas, *Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism*, World Scientific, 1999.
- [3] J.W. Negele e H. Orland, *Quantum Many-Particle Systems*, Addison-Wesley. 1988.
- [4] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*, Plenum New York. 1981.
- [5] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc. 1987.
- [6] D. C. Mattis, *The theory of Magnetism I. Statistics and Dynamics*, Springer Series in Solid-State Sciences **17**, 1981.
- [7] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Spring Verlag, 1983.
- [8] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart e Winston, PA. 1976.
- [9] R. E. Lagos, A. C. M. Stein-Barana e G. G. Cabrera, *Physica C* **309** (1998) 170.
- [10] R. E. Lagos, Tese de livre docente, UNESP-Rio Claro, 1996.
- [11] E. Dagotto, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 763.
- [12] A. M. Tsvelick e P. B. Wiegmann, *Adv. Phys.* **32** (1983) 453.
- [13] H. Tsunetsugu, M. Sigrist e K. Ueda, *Rev. Mod. Phys.* **69** (1997) 809.
- [14] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth e M.J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68** B (1996) 13.

- [15] P. Fulde, J. Keller e G. Zwicknagl, *Solid State Physics Vol. 41*, Eds. H. Ehrenreich e D. Turnbull, Academic Press, Inc., 1988.
- [16] M. Sarachik, E. Corenzwit e L.D. Longinotti, *Phys. Rev. A* **135** (1964) 1041
- [17] F.T. Hedgcock e C. Rizzuto, *Phys. Rev.* **163** (1967) 517.
- [18] A.P. Murani e J.L. Tholence, *Solid State Commun.* **22** (1977) 25.
- [19] G. Aepli e Z. Fisk, *Comments Cond. Mat. Phys.* **16** (1992) 155.
- [20] W. J. L. Buyers, *Moment Formation in Solids*. NATO ASI Séries B, Physics; Vol. 117, Editora Plenum. 1983.
- [21] A. P. Klein e A. J. Heeger, *Phys. Rev.* **144** (1996) 458.
- [22] A. Narath, *In Magnetism*, eds. G. T. Rado e H. Suhl, p. 149. Editora New York: Academic Press. 1973.
- [23] J. Flouquet, *Phys. Rev. Lett* **25** (1970) 288.
- [24] T. A. Kitchens, W. A. Steyert e R. D. Taylor, *Phys. Rev. A* **138** (1965) 467.
- [25] J. K. Lang, Y. Baer e P. A. Cox, *J. Phys.* **F 11** (1981) 121.
- [26] H. Scheuer, M. Loewenhaupt e M. Schmatz, *Physica B* **86-88** (1977) 842.
- [27] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **124** (1961) 41.
- [28] P. W. Anderson, *Comments Solid State Phys.* **1** (1968) 31.
- [29] A. L. Kuzemsky, *Int. J. Mod. Phys.* **B 10** (1996) 1895.
- [30] P. W. Anderson, *Comments Solid State Phys.* **1** (1969) 190.
- [31] S. Alexander e P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **133 A** (1964) 1594.
- [32] A.L. Kuzemsky, J. C. Parlebas e H. Beck, *Physica A* **198** (1993) 606.
- [33] P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham e J. W. Wilkins, *Comments Cond. Mat. Phys.* **12** (1986) 99.

- [34] G. Ortiz, M. D. Núñez Regueiro, C. Lacroix e B. Coqblin, *J.M.M.M.* **108** (1992) 179.
- [35] J. R. Schrieffer e P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **149** (1966) 491.
- [36] T. Yanagisawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 29.
- [37] T. Yanagisawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** (1991) 3449.
- [38] T. Saso e H. Kato, *Prog. Theor. Phys.* **87** (1992) 331.
- [39] L. C. Andreani e H. Beck, *Phys. Rev.* **B 48** (1993) 7322.
- [40] G. E. Santoro e G. F. Giuliani, *Phys. Rev.* **B 49** (1994) 6746.
- [41] R. M. Fye, J. E. Hirsch e D. J. Scalapino, *Phys. Rev.* **B 35** (1987) 4901.
- [42] R. M. Fye e D. J. Scalapino, *Phys. Rev. Letts.* **65** (1990) 3177.
- [43] B. A. Jones, C. M. Varma e J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 125.
- [44] J. B. Silva, W. L. C. Lima, W. C. Oliveira, J. L. N. Mello, L. N. OLiveira e J. W. Wilkins, *Phys. Rev. Letts.* **76** (1996) 275.
- [45] B. A. Jones, B.G. Kotliar e A. J. Millis, *Phys. Rev.* **B 39** (1989) 3415.
- [46] D. Cabib e E. Callen, *Phys. Rev.* **B 12** (1975) 5249.
- [47] J. Hubbard, *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **276** (1963) 238
- [48] M. Rasetti, *The Hubbard Model - Recent Results*. World Scientific Publishing Co. Pte. Lt. 1991.
- [49] D. R. Penn, *Phys. Rev.* **142** (1966) 350.
- [50] J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, McGraw-Hill Book Company, Inc., Vol. 1, 1963.
- [51] J. Spalek, R. Podsiadly, W. Wójcik e A. Rycerz, *Phys.Rev.* **B 61** (2000) 15676.
- [52] L.A. Macedo Júnior, *Dissertação de Mestrado*, USP-SÃO CARLOS (1998).
- [53] D. Meyer, W. Nolting, G.G. Reddy e A. Ramakanth, *Phys. Stat. Sol.* **B 208** (1998) 473.

- [54] G. Meyer, C. Santos e W. Nolting, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 2531.
- [55] A. C. M. Green e D.M. Edwards, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 10511.
- [56] D. M. Edwards e A.C.M. Green e K. Kubo, *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) 2791.
- [57] G. G. Reddy, D. Meyer, S. Schwieger, A. Ramakanth e W. Nolting *J. Phys.: Condens. Matter* **12** (2000) 7463.
- [58] A.L. Kuzemsky, *II Nuovo Cimento* **109B** (1994) 829.
- [59] R. E. Lagos e R. Friesner, *Phys. Rev.* **B 29** (1984) 3045.
- [60] R. E. Lagos, G. A. Lara e G. G. Cabrera, *Phys. Rev.* **B 47** (1993) 12445.
- [61] R. E. Lagos, *Physica* **B 199-200** (1994) 336.
- [62] R. E. Lagos, Eds. E. V. Ludeña, P. Vashista e R. F. Bishop, *Condensed Matter Theories Vol. 11*, Nova Science Publishers, Commack, NY (1996) 305.
- [63] D. N. Zubarev, *Soviet Phys. Uspekhy* **3** (1960) 320.
- [64] B. Teng, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995) 867.
- [65] M. Acquarone, J. R. Iglesias, M. A. Gusmão, C. Noce e A. Romano, *Phys. Rev.* **B 58** (1998) 7626.
- [66] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Butterworth-Heinemann, 1996.
- [67] C. Lacroix, *J. Phys. F: Metal Phys.* **11** (1981) 2389.
- [68] A.C. Hewson e M.J. Zuckermann, *Phys. Letter* **20** (1966) 219.
- [69] M. Sigrist, K. Ueda e H. Tsunetsugu, *Phys. Rev.* **B 46** (1992) 175.
- [70] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **B 12** (1957) 570.
- [71] A. M. Chaves e R. E. Lagos, *Physica* **B 312-313** (2002) 176.
- [72] J. Spalek, A. M. Oles e K.A. Chao, *Phys. Stat. Sol. (b)* **108** (1981) 329.

## Apêndice A

# Fórmulas Gerais para *Band Filling*

## Arbitrário $N_i$

Apresentam-se, agora, as diversas funções de Green no caso de duas impurezas, as quais podem ser escritas no caso geral. Para as funções de Green  $G_{\alpha\beta}^\sigma$ , da equação matricial (2.81), os coeficientes são dados por

$$G_{11}^\sigma = \sum_{X=1,2,3,4} \left( \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.1})$$

$$G_{22}^\sigma = \sum_{X=1,2,3,4} \left( \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} + \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.2})$$

$$G_{12}^\sigma = \sum_{X=1,2,3,4} \frac{v_1}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.3})$$

$$G_{21}^\sigma = \sum_{X=1,2,3,4} \frac{v_2}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} \right) P_X^\sigma. \quad (\text{A.4})$$

Para as funções de Green  $R_{\alpha,\beta}^\sigma$ , equação (2.50)

$$R_{21}^\sigma = \sum_{X=3,4} \left( \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.5})$$

$$R_{12}^\sigma = \sum_{X=2,4} \left( \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} + \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.6})$$

$$R_{22}^\sigma = \sum_{X=3,4} \frac{v_1}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.7})$$

$$R_{11}^\sigma = \sum_{X=2,4} \frac{v_2}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} \right) P_X^\sigma. \quad (\text{A.8})$$

Para as funções de Green  $\Gamma_{\alpha,\beta}^\sigma$ , equação (2.49)

$$\Gamma_{11}^\sigma = \sum_{X=2,4} \left( \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} + \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.9})$$

$$\Gamma_{22}^\sigma = \sum_{X=2,3} \left( \frac{1 + \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} + \frac{1 - \Theta_X^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.10})$$

$$\Gamma_{12}^\sigma = \sum_{X=2,4} \frac{v_1}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} \right) P_X^\sigma, \quad (\text{A.11})$$

$$\Gamma_{21}^\sigma = \sum_{X=3,4} \frac{v_2}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma} + 2\beta_X)^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+X}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-X}^\sigma} \right) P_X^\sigma. \quad (\text{A.12})$$

Para as funções de Green  $Q_{\alpha,\beta}^\sigma$ , equação (2.51)

$$Q_{11}^\sigma = \left( \frac{1 - \Theta_4^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-4}^\sigma} + \frac{1 + \Theta_4^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+4}^\sigma} \right) P_4^\sigma, \quad (\text{A.13})$$

$$Q_{22}^\sigma = \left( \frac{1 - \Theta_4^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-4}^\sigma} + \frac{1 + \Theta_4^\sigma}{2} \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+4}^\sigma} \right) P_4^\sigma, \quad (\text{A.14})$$

$$Q_{12}^\sigma = \frac{v_1}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma})^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+4}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-4}^\sigma} \right) P_4^\sigma, \quad (\text{A.15})$$

$$Q_{21}^\sigma = \frac{v_2}{\sqrt{(E_{1\sigma} - E_{2\sigma})^2 + 4v_1v_2}} \left( \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{+4}^\sigma} - \frac{1}{\omega + i\Delta - \omega_{-4}^\sigma} \right) P_4^\sigma, \quad (\text{A.16})$$

onde  $\Delta$ ,  $v_X$ ,  $\omega_X^\sigma$ ,  $P_X^\sigma$ ,  $E_{\alpha\sigma}$ ,  $\Theta_X^\sigma$  e  $\beta_X$  são dados pelas equações (2.66), (2.110), (2.88), (2.82), (2.90), (2.96) e (2.97), respectivamente.

Para o caso tipo **antiferromagnético**, pode-se escrever

$$\begin{aligned} \rho_m = \frac{\partial F_m}{\partial m} = & -\frac{1}{8\pi} \left\{ P_{-\beta}^0 [16x_m^-(x_m^+ - 1)O_{-\beta} - 2(m\gamma - \beta)(m - 2)] + [((N_i - 4)^2 - m^2)P_0^{-1} \right. \\ & + 16x_m^-x_m^+P_0^{+1}] O_0 - K_0^{-1}((N_i - 4)^2 - m^2) - K_0^{+1}x_m^-x_m^+ - K_{-\beta}^0 16x_m^-(1 - x_m^+) - 4\frac{P_0^{-1}}{\gamma} \\ & \left. + P_{+\beta}^0 [16x_m^+(x_m^- + 1)O_{+\beta} - 2(-m\gamma - \beta)(-m - 2)] - K_{+\beta}^0 x_m^+(1 + x_m^-) 16 \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

e no caso tipo **antiferromagnético**

$$\begin{aligned} \rho_{mB} = \left( \frac{\partial F_m}{\partial B} \right)_{B=0} = & \frac{2}{\pi\Delta} \left\{ (L_0^{-1} + K_0^{-1})(1 - x_m^-)(1 - x_m^+) + (L_0^{+1} + K_0^{+1})x_m^-x_m^+ \right. \\ & \left. + (L_0^{+\beta} + K_{+\beta}^0)(x_m^+)(1 - x_m^-) + (L_{-\beta}^0 + K_{-\beta}^0)x_m^-(1 - x_m^+) \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

No caso tipo **ferromagnético**, tem-se

$$\begin{aligned} \rho_M = \frac{\partial F_M}{\partial M} = & -\frac{1}{4\pi} \left\{ J^{+1,+1}x_M^- + J^{-1,+1}(1 - x_M^-) + 4I_0^{+1,+1}(x_M^-)^2\gamma \right. \\ & - 8I_\beta^{0,+1}x_M^-(x_M^- + 1)\gamma + 4I_0^{-1,+1}(1 + x_M^-)^2\gamma \\ & - J^{+1,-1}x_M^+ + J^{-1,-1}(1 - x_M^+) + 4I_0^{+1,-1}(x_M^+)^2\gamma \\ & \left. + 8I_\beta^{0,+1}x_M^+(1 - x_M^+)\gamma + 4I_0^{-1,-1}(1 - x_M^+)^2\gamma \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

e no caso tipo **ferromagnético** é:

$$\begin{aligned} \rho_{MB} = \left( \frac{\partial F_M}{\partial B} \right)_{B=0} = & \frac{1}{\pi\Delta} \left\{ I_0^{-1,+1}(1 - x_M^-)^2 + 2I_\beta^{0,+1}x_M^-(1 - x_M^-) + I_0^{+1,+1}(x_M^-)^2 \right. \\ & \left. + I_0^{+1,-1}(1 - x_M^+)^2 + 2I_\beta^{0,-1}x_M^+(1 - x_M^+) + I_0^{+1,-1}(x_M^+)^2 \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

No caso de **carga**, o termo  $\rho_Q = \left( \frac{\partial F_{N_i}}{\partial N_i} \right)$  é dado por

$$\begin{aligned} \rho_Q = \frac{1}{\pi} \left\{ (tg^{-1}(-\alpha + \delta + \epsilon) + tg^{-1}(-\alpha + \delta - \epsilon)) \left( 1 - \frac{N_i}{4} \right) \right. \\ + (tg^{-1}(\delta + \zeta) + tg^{-1}(\delta - \zeta)) \left( \frac{N_i}{2} - 1 \right) \\ \left. - (tg^{-1}(\alpha + \delta + \epsilon) + tg^{-1}(\alpha + \delta - \epsilon)) \frac{N_i}{4} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

e o termo  $\rho_{Q\xi} = \left( \frac{\partial F_{N_i}}{\partial \delta} \right)$  é dado por

$$\rho_{Q\xi} = -\frac{2}{\pi} \left\{ \left( \frac{1}{1 + (-\alpha + \delta + \epsilon)^2} + \frac{1}{1 + (-\alpha + \delta - \epsilon)^2} \right) \left( 1 - \frac{N_i}{2} + \frac{N_i^2}{16} \right) \right.$$

$$\begin{aligned}
& +2 \left( \frac{1}{1 + (\delta + \zeta)^2} + \frac{1}{1 + (\delta - \zeta)^2} \right) \left( 1 - \frac{N_i}{4} \right) \frac{N_i}{4} \\
& + \left( \frac{1}{1 + (\alpha + \delta + \epsilon)^2} + \frac{1}{1 + (\alpha + \delta - \epsilon)^2} \right) \frac{N_i^2}{16} \Big\}, \quad (\text{A.22})
\end{aligned}$$

sendo  $N_i = F_{N_i}$  dado pela equação (3.27), a qual é do tipo da equação (3.22).

As **energias de Correlação**, associadas aos diversos casos, são dadas abaixo. A energia no caso tipo antiferromagnético é dada por

$$\begin{aligned}
E(m) = \frac{1}{\pi} \Big\{ & \left( D_0^{m,-1} + F_{0,-1}^{m,-1} + F_{0,+1}^{m,-1} + C_0^{m,-1} \right) (1 - x_m^-)(1 - x_m^+) \\
& + \left( D_{-\beta}^{m,0} + F_{-\beta,-1}^{m,0} + F_{-\beta,+1}^{m,0} + C_{-\beta}^{m,0} \right) x_m^- (1 - x_m^+) \\
& + \left( D_{+\beta}^{m,0} + F_{+\beta,-1}^{m,0} + F_{+\beta,+1}^{m,0} + C_{+\beta}^{m,0} \right) x_m^+ (1 - x_m^-) \\
& + \left( D_0^{m,+1} + F_{0,-1}^{m,+1} + F_{0,+1}^{m,+1} + C_0^{m,+1} \right) x_m^- x_m^+ \Big\} - E^0, \quad (\text{A.23})
\end{aligned}$$

e a energia no caso tipo ferromagnético é

$$\begin{aligned}
E(M) = & H_{0,+1}^{-1} (1 - x_M^-)^2 + 2H_{\beta,+1}^0 x_M^- (1 - x_M^-) + H_{0,+1}^{+1} (x_M^-)^2 \\
& H_{0,-1}^{+1} (1 - x_M^+)^2 + 2H_{\beta,-1}^0 x_M^+ (1 - x_M^+) + H_{0,-1}^{+1} (x_M^+)^2 - E^0, \quad (\text{A.24})
\end{aligned}$$

e a energia no caso de carga é

$$\begin{aligned}
E(Q) = \frac{1}{\pi} \Big\{ & \left( D_0^{Q,-1} + F_{0,-1}^{Q,-1} + F_{0,+1}^{Q,-1} + C_0^{Q,-1} \right) (1 - x_Q^-)(1 - x_Q^+) \\
& + \left( D_{-\beta}^{Q,0} + F_{-\beta,-1}^{Q,0} + F_{-\beta,+1}^{Q,0} + C_{-\beta}^{Q,0} \right) x_Q^+ (1 - x_Q^-) \\
& + \left( D_{+\beta}^{Q,0} + F_{+\beta,-1}^{Q,0} + F_{+\beta,+1}^{Q,0} + C_{+\beta}^{Q,0} \right) x_Q^- (1 - x_Q^+) \\
& + \left( D_0^{Q,+1} + F_{0,-1}^{Q,+1} + F_{0,+1}^{Q,+1} + C_0^{Q,+1} \right) x_Q^- x_Q^+ \Big\} - E^0, \quad (\text{A.25})
\end{aligned}$$

sendo  $E^0$  a equação (4.38), e os termos  $C_{\pm\beta}^{m,z}$ ,  $D_{\pm\beta}^{m,z}$ ,  $I_{\pm\beta}^{z,b}$ ,  $F_{\pm\beta,y}^{m,z}$ ,  $H_{\pm\beta,y}^z$ ,  $J^{z,b}$ ,  $K_{\pm\beta}^z$ ,  $L_{\pm\beta}^z$ ,  $O_{\pm\beta}$  e  $P_{\pm\beta}^z$  são dados abaixo:

$$C_{\pm\beta}^{m,z} = \epsilon^2 \frac{tg^{-1} \left( \delta + z\alpha - \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \right) - tg^{-1} \left( \delta + z\alpha + \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \right)}{\sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}}, \quad (\text{A.26})$$

$$D_{\pm\beta}^{m,z} = \ln \left\{ \left[ 1 + \left( \delta + z\alpha - \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \right)^2 \right] \left[ 1 + \left( \delta + z\alpha + \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \right)^2 \right] \right\}, \quad (\text{A.27})$$

$$I_{\pm\beta}^{z,b} = \frac{1}{1 + \left(z\alpha + bM\gamma + \delta + \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right)^2} + \frac{1}{1 + \left(z\alpha + bM\gamma + \delta - \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right)^2}, \quad (\text{A.28})$$

$$F_{\pm\beta,y}^{m,z} = \left\{ \delta + z\alpha + y\sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} + \left(1 - y\frac{m\gamma \pm \beta}{\sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}}\right) \frac{\delta - \alpha - m\gamma}{2} \right. \\ \left. + \left(1 + y\frac{m\gamma \pm \beta}{\sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}}\right) \frac{\delta - \alpha + m\gamma}{2} \right\} \cot g^{-1} \left( \delta + z\alpha + y\sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \right), \quad (\text{A.29})$$

$$H_{\pm\beta,y}^z = \frac{1}{2\pi} \left\{ \ln \left[ \left(1 + \left(M\gamma y + z\alpha + \delta - \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right)^2\right) \left(1 + \left(M\gamma y + z\alpha + \delta + \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right)^2\right) \right] \right. \\ \left. + \left(2M\gamma y + (z-1)\alpha + 2\delta - \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right) \cot^{-1} \left(M\gamma y + z\alpha + \delta - \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right) \right. \\ \left. + \left(2M\gamma y + (z-1)\alpha + 2\delta + \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right) \cot^{-1} \left(M\gamma y + z\alpha + \delta + \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right) \right. \\ \left. + \epsilon^2 \frac{tg^{-1} \left(M\gamma y + z\alpha + \delta - \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right) - tg^{-1} \left(M\gamma y + z\alpha + \delta + \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}\right)}{\sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}} \right\}, \quad (\text{A.30})$$

$$J^{z,b} = 2 \left[ tg^{-1} (\delta + z\alpha + bM\gamma + \epsilon) - tg^{-1} (\delta + z\alpha + bM\gamma - \epsilon) \right. \\ \left. - tg^{-1} (\delta + bM\gamma + \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}) - tg^{-1} (\delta + bM\gamma - \sqrt{\beta^2 + \epsilon^2}) \right], \quad (\text{A.31})$$

$$K_{\pm\beta}^z = \frac{(m\gamma \pm \beta)^2}{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \left[ \frac{1}{1 + \left(z\alpha + \delta + \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}\right)^2} \right. \\ \left. + \frac{1}{1 + \left(z\alpha + \delta - \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}\right)^2} \right], \quad (\text{A.32})$$

$$L_{\pm\beta}^z = \epsilon^2 \frac{tg^{-1} \left(\delta + z\alpha + \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}\right) - tg^{-1} \left(\delta + z\alpha - \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}\right)}{\left((m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2\right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (\text{A.33})$$

$$O_{\pm\beta} = \gamma \left( \frac{(m\gamma \pm \beta)^2}{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} - 1 \right), \quad (\text{A.34})$$

$$P_{\pm\beta}^z = \frac{tg^{-1} \left( \delta + z\alpha + \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \right) - tg^{-1} \left( \delta + z\alpha - \sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2} \right)}{\sqrt{(m\gamma \pm \beta)^2 + \epsilon^2}}. \quad (\text{A.35})$$

## Apêndice B

### Artigo publicado no *Physica B*





ELSEVIER

Physica B 312–313 (2002) 176–178

www.elsevier.com/locate/physb

## The two-impurity Anderson model: An effective medium approach

A.M.J. Chaves Neto<sup>a,1</sup>, Roberto E. Lagos<sup>b,2,\*</sup>

<sup>a</sup>IFGW UNICAMP, CP 6165, Campinas, SP 13083-970, Brazil

<sup>b</sup>Departamento de Física-IGCE, Univ. Estadual Paulista-UNESP, CP 178, Rio Claro, SP 13500-970, Brazil

### Abstract

The two-impurity Anderson model is solved within a effective medium approach. All impurity parameters are modelled via Slater atomic orbitals. Impurity spectral densities and spin correlation functions are readily computed. Results are presented for the zero temperature, half-filled case. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 71.27.+a; 75.30.Hx

Keywords: Anderson model; Kondo and Anderson lattices

The two-impurity Anderson model is still not completely understood [1,2] and many approaches have been worked out, and just to mention a few see [3–10]. In this short letter, we present a novel scheme, an effective medium approach [11–14]. Consider the simple two-impurity Anderson Hamiltonian:

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k n_{k\sigma} + H_d + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha k\sigma} (V_\alpha c_{k\sigma}^\dagger d_{\alpha\sigma} + \text{c.c.}),$$

where the first term is the conduction host band Hamiltonian of the metal host, the second the two-impurity Hamiltonian, and the third term is the usual impurity-band hybridization term. The exact  $H_d$  [12–14] is given by

$$H_d = \sum_{\alpha\sigma} E_{\alpha\sigma}^0 n_{\alpha\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\bar{\alpha}-\sigma} + \frac{W}{2} \sum_{\alpha\sigma} n_{\alpha\sigma} n_{\bar{\alpha}-\sigma} + \varepsilon \sum_{\alpha\sigma} d_{\alpha\sigma}^\dagger d_{\bar{\alpha}\sigma},$$

(with  $\alpha \neq \bar{\alpha} = 1, 2$ ) including all one and two body

interactions, namely: the site energies  $E_{\alpha\sigma}^0$  (including the chemical potential), the intrasite  $U$  and diagonal opposite spin intersite  $W$  Coulomb interactions, respectively. The direct hopping term (kinetic exchange) is given by  $\varepsilon$ . At this stage, the non-diagonal Coulomb contributions are incorporated via a HF scheme: the correlated hopping into the direct hopping and the exchange term together with the parallel intersite diagonal term into the site energy (see for e.g. [12–14]). The  $d_{\alpha\sigma}^\dagger$ s and  $c_{k\sigma}^\dagger$ s are the usual creation operators for the impurities and the conduction electrons, respectively and  $N$  the host total number of sites. The hybridization constant is given as usual by  $\Delta = \pi |V_\alpha|^2 \rho_h(\varepsilon_F)$ , with  $\rho_h$  the host density of states. For the homonuclear case  $E_{\alpha\sigma}^0 = E_d$  and the  $|V_\alpha| = V$  the latter with a phase difference yielding a correction to the direct hopping term with the oscillatory factor  $f(R) = (k_F R)^{-1} \sin k_F R$ , where  $R$  is the impurity–impurity (internuclear) distance (see below and [3]). The effective medium approach [11–15] (in this case equivalent to a high-order Green function decoupling scheme, to be presented elsewhere) yields for the two-impurity Green function

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^\sigma(\omega) &= \sum_X \frac{P_X^\sigma}{X^\sigma \mathbf{G}_0^\sigma(\omega - \Sigma(\omega))^{-1} - \mathbf{V}_X + \Sigma(\omega)} \\ &= \mathbf{G}_0^\sigma(\omega - \Sigma(\omega)), \end{aligned}$$

\*Corresponding author. Tel./fax: +55-19-526-2238.

E-mail address: monaco@rc.unesp.br (R.E. Lagos).

<sup>1</sup>This work supported by CAPES-PICD, Universidade Federal de Pará, Brazil.

<sup>2</sup>Work supported by FAPESP, Brazil.

$$\mathbf{G}_0^{\sigma}(\omega)^{-1} = \begin{pmatrix} \omega - E_{1\sigma} + i\Delta & -\varepsilon + iAf(R) \\ -\varepsilon - iAf(R) & \omega - E_{2\sigma} + i\Delta \end{pmatrix}.$$

The (quenched) configurational probabilities are  $P_X^{\sigma} = p^{\sigma}(x_1)p^{\sigma}(x_2)$  with  $p^{\sigma}(x_i) = (1 - x_i)(1 - \langle n_{2-\sigma} \rangle) + x_i \langle n_{2-\sigma} \rangle$  and  $\langle n_{2-\sigma} \rangle$  the impurities mean occupation number. The configurational interaction  $V_X$  is given by

$$V_X = \begin{pmatrix} x_1 U + x_2 W & 0 \\ 0 & x_1 W + x_2 U \end{pmatrix}$$

and the configurations given by  $X = (x_1, x_2) = \{(0, 0), (1, 0), (0, 1), (1, 1)\}$ . The self-consistent equation for the self-energy  $\Sigma$  is trivially solved (the  $d$  excitations are dispersionless, [11–15]). By standard methods (see for e.g. [11–15]) several observables can be readily computed. In particular the density of states (DOS)  $\rho(\omega) = -(1/\pi) \text{Im Tr} \sum_{\sigma} \mathbf{G}^{\sigma}(\omega)$  and the correlation functions  $\Gamma_{2\beta}^{\sigma\sigma'} = \langle (n_{2\sigma} - \langle n_{2\sigma} \rangle)(n_{2\sigma'} - \langle n_{2\sigma'} \rangle) \rangle$ . For the symmetric case  $2E_d = -U - W$  and at zero temperature we find non-magnetic solutions (as expected from CPA, [16])  $n_{2\sigma} = \frac{1}{2}$ . The parameters  $\varepsilon$ ,  $U$  and  $W$  are computed by approximating the atomic (impurity) orbitals via Slater hydrogen-like ( $s$ ) Slater orbitals  $\phi_z(\mathbf{r}) \sim \exp[-\Gamma|\mathbf{r} - \mathbf{R}_z|]$ , with  $R = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$  and  $a = \Gamma^{-1}$  a measure of the orbital width [17] (orthonormal orbitals in this case yields minute differences on the parameters evaluation). Thus, our model ends up with four independent parameters, namely:  $\Delta$ ,  $k_F$ ,  $a$  and  $R$ . In Fig. 1 we present the antiparallel correlation functions  $\Gamma_{2\beta}$  for  $\Delta = 2.0$  eV and their respective free-dimer (FDC) counterparts  $\Gamma_{2\beta}^0$  ( $\Delta = 0$ ) as function of  $R$ , with  $a = 3a_0$

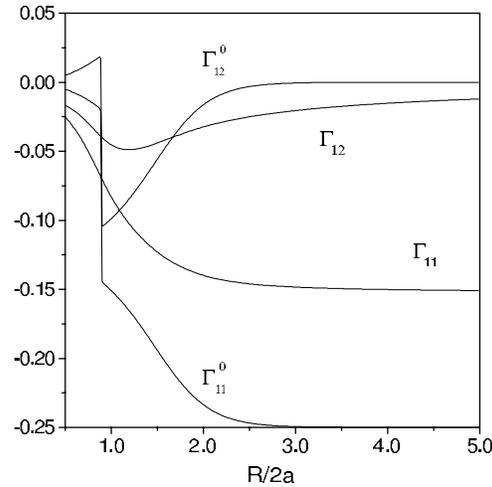


Fig. 1. The  $\Gamma$ 's spin correlation functions plotted versus internuclear distance, with  $\Delta = 2.0$  eV. The  $\Gamma^0$ 's correspond to the free-dimer case  $\Delta = 0.0$ . All cases with  $a = 3a_0$  (see text).

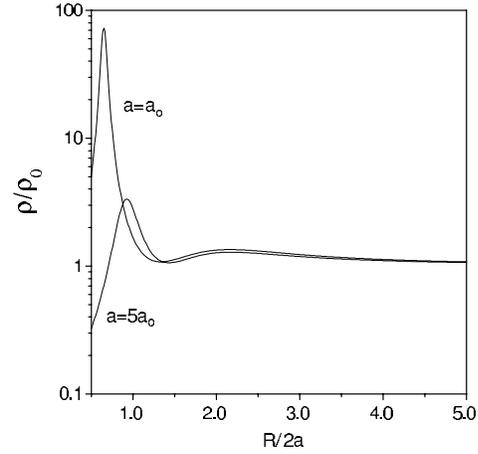


Fig. 2. Density of states ratio at the Fermi level plotted (log-scale) versus internuclear distance, with  $\Delta = 0.5$  eV, for two  $a$  values.  $\rho_0$  is evaluated at infinite internuclear distance (see text).

(Bohr radius),  $U \approx 6.0$  eV. First, for the free-dimer case, the rapid variations at  $R \lesssim 2a$  indicate large charge fluctuations as expected when ionic states are important. This effect is smoothed out as soon as  $\Delta$  is switched on (presumably due to host screening). In the latter case, for  $R \gtrsim 2a$  (Heitler–London regime for FDC, and where  $\varepsilon$  and  $W$  become negligible compared to  $U$ ) a substantial double occupation ( $\Gamma_{11}$ ) persists (compared with FDC), indicating a partial spin compensation at each impurity site (Kondo-like effect). This compensation increases with larger  $\Delta$ . The antiparallel correlation  $\Gamma_{12}$  is larger for  $R \lesssim 3a$  and smaller for  $R \gtrsim 3a$  (compared with FDC). This crossover effect at  $R \approx 3a$  is due to direct and indirect (RKKY) impurity–impurity hopping competition. By fixing  $\varepsilon = W = 0$  for all  $R$  values and with  $U/\Delta \approx 1$ , such as in Ref. [8] the oscillatory behavior of the  $\Gamma$ 's becomes apparent. In Fig. 2 we plot the DOS at the Fermi level  $\rho$  versus  $R$  and normalized to  $\rho(R = \infty)$ , a measure of an effective mass ratio. The mass enhancement behavior (stronger as the orbital width narrows) can be thought as a heavy Fermion precursor. In earnest the mass ratio should be computed from the specific heat (in progress, our CPA should be modified [16]). Energy and the staggered and uniform susceptibilities are readily computed, and to be reported in a forthcoming paper including a systematic probe of the correlation functions and DOS.

## References

- [1] P. Fazekas, Lecture Notes on Electron Correlation and Magnetism, World Scientific, Singapore, 1999.

- [2] A.C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [3] S. Alexander, P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **133 A** (1964) 1594.
- [4] T. Yanagisawa, *J. Phys. Soc. Japan* **60** (1991) 29, 3449.
- [5] T. Saso, H. Kato, *Progr. Theor. Phys.* **87** (1992) 331.
- [6] L.C. Andreani, H. Beck, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7322.
- [7] J. Arispé, B. Coqblin, A.S. da Rosa Simões, J.R. Iglesias, *J. Phys.: Condens. Matter* **6** (1994) 7773.
- [8] G.E. Santoro, G.F. Giuliani, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 6746.
- [9] R.M. Fye, J.E. Hirsch, D.J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 4901.
- [10] B.A. Jones, C.M. Varma, J.W. Wilkins, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 125.
- [11] R.E. Lagos, R. Friesner, *Phys. Rev. B* **29** (1984) 3045.
- [12] R.E. Lagos, G.A. Lara, G.G. Cabrera, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 12445.
- [13] R.E. Lagos, *Physica B* **199–200** (1994) 336.
- [14] R.E. Lagos, in: E.V. Ludeña, P. Vashista, R.F. Bishop (Eds.), *Condensed Matter Theories*, Vol. 11, Nova Science Publishers, Commack, NY, 1996, p. 305.
- [15] R.E. Lagos, A.C.M. Stein-Barana, G.G. Cabrera, *Phys. C* **309** (1998) 170.
- [16] G. Meyer, C. Santos, W. Nolting, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 2531.
- [17] J. Spalek, R. Podsiadly, W. Wójcik, A. Rycerz, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 15676.